Konstitution und Reaktionen der Wolff'schen Oxdiazole

(Diazoanhydride-Diazoxyde)

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Dipl.Chem. Egon F a h r

geboren zu Fernheide/Pom.

Würzburg 1956

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543524_0040

Konstitution und Reaktionen der Wolff'schen Oxdiazole

(Diazoanhydride-Diazoxyde)

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Dipl.Chem. Egon F a h r

geboren zu Fernheide/Pom.

Würzburg 1956

Tag der mündl. Prüfung:
2. März 1956

Berichterstatter: Prof. Dr. F. G. F i s c h e r
Eingereicht am: 12. Januar 1956
Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1956

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1953 bis 1955 im Chemischen Institut der Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.F.G.Fischer ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.F.G.Fischer, möchte ich für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die großzügige Förderung dieser Arbeit recht herzlich danken.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
	Allgemeiner Teil	1 - 30
A)	Konstitution der Wolff'schen Oxdiazole und Thiodiazole	1 - 10
B)	Reaktionen der Ox-diazo-Verbindungen	11 - 17
C)	Konstitution und Reaktionen der 5-Diazo-uracile	18 - 25
D)	Abspaltung des Diazostickstoffs der Diazobarbitursäure	26 - 28
E)	Zusammenfassung	29 - 30
I.	**Experimenteller Teil**	31 - 48
A)	Reindarstellung und Reaktionen der Ox-diazo-Verbindungen	31 - 40
	1.) Diazoacetessigsäureäthylester	31
	2.) Diazobenzoylessigsäuremethylester	32
	3.) Diazobenzoylaceton	32
	4.) Diazoacetylaceton	32
	5.) Diazodimedon	32
	6.) Diazotetronsäure	33
	7.) Diazobarbitursäure	34 - 38
	8.) Dimethyldiazobarbitursäure	38
B)	Darstellung und Reaktionen der 5-Diazo-uracile	40 - 45
	1.) 5-Diazouracil aus 5-Amino-uracil	40 - 41
	2.) Diazouracil aus Diazouracil-Alkoholaten	41
	3.) Diazouracil-hydrat	41 - 42
	4.) Uracil-kaliumdiazotat-(5)	42 - 43
	5.) Dikaliumsalz der Uracil-diazosulfonsäure-(5)	43
	6.) Monokaliumsalz der Uracil-diazosulfonsäure-(5)	44
	7.) Dikaliumsalz der 4,5-Dihydrouracil-4-sulfonsäure-5-diazosulfonsäure	44
	8.) Diazouracil-Äthanolat und Methanolat	45
C)	Photochemische Zersetzung der Diazobarbitursäure	45 - 48
	1.) In saurer Lösung	45
	2.) In nahezu neutraler Lösung	45 - 47
	3.) In alkalischer Lösung	48
D)	Spektroskopische Methoden	48
III.	**Literaturverzeichnis**	49 - 50

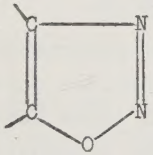
I. Allgemeiner Teil.

A) Konstitution der Wolff'schen Oxdiazole und Thiodiazole.

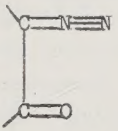
Die umfangreichen Arbeiten von L.Wolff (8),(9),(10),(11),(12), G.Schroeter (19), H.Staudinger (13),(15), O.Dimroth (20).H.Wieland und S.Bloch (17) sowie O.Piloty und J.Neresheimer (21) über die von L.Wolff in der Hauptsache zuerst dargestellten Oxdiazole hatten gezeigt, daß sich das Problem der Konstitution dieser Verbindungen sowie ihrer Umsetzungsprodukte auf rein chemischem Wege nicht klären läßt. L.Wolff nahm an, daß sie echte Heterozyklen der Oxdiazol-Form (I) seien. Ihre im Vergleich zu anderen Diazoverbindungen wie Diazomethan, Diazoessigester und ähnlichen ungewöhnliche Beständigkeit sowie die Tatsache, daß sie trotz in Konjugation stehender Carbonylgruppe schwächer farbig sind als Diazoverbindungen ohne CO-Gruppe, führten ihn zu dieser Annahme.

G.Schroeter (19) wandte sich gegen die Wolff'sche Auffassung und nahm an, daß normale Diazo-Form (II) und Oxdiazol-Form (I) in einem Gleichgewicht stehen.

O.Dimroth (20) und H.Staudinger (13),(15) vertraten die Ansicht, daß die Wolff'schen Diazoxyde echte Diazoverbindungen der Form (II) seien.



(I)

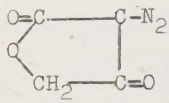


(II)

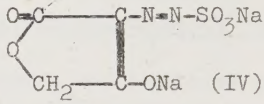
L.Wolff verteidigte trotz dieser Einwände weiter seine Oxdiazolformel mit dem Hinweis, daß es in der aliphatischen Reihe keine farblosen Diazokörper gäbe. Die von ihm dargestellte Diazotetronsäure ist jedoch völlig farblos.

Die Polemik zog sich bis 1920 hin, ohne daß grundlegend neue Tatsachen zur Stützung der einen oder anderen Ansicht herbeigeschafft werden konnten. Besonders verwirrend wurde das Problem dadurch, daß unter dem Begriff Diazoxyde, Diazoanhydride oder Oxdiazole Stoffe mit zwar gleicher Darstellungsweise, jedoch mit zum Teil völlig verschiedenen Eigenschaften zusammengefaßt wurden. So ist die Diazotetronsäure (III) farblos, in Wasser löslich und liefert mit Natriumsulfit ein Diazoniumsulfonat (IV), das mit Säure in ein "Dihydrooxdiazol"-Deri-

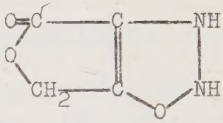
vat (V) übergeht. Mit salzsaurem Hydroxylamin sowie mit Schwefelwasserstoff reagiert sie nicht.



(III)

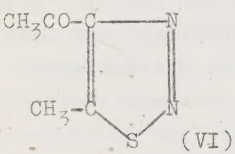


(IV)

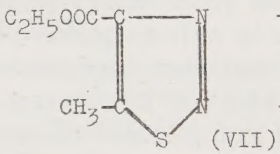


(V)

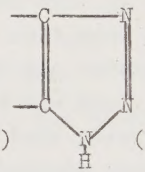
Dagegen sind z.B. Diazoacetylaceton und Diazoacetessigester farbig, reagieren mit Natriumsulfit nicht, bilden mit Schwefelwasserstoff Thiodiazole (VI), (VII), mit Ammoniak Triazole (VIII) und mit Hydroxylamin Oxytriazole (IX).



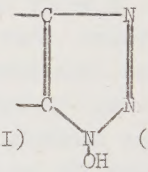
(VI)



(VII)



(VIII)



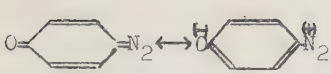
(IX)

H.Lindemann, A.Wolter und R.Groger (22) schlossen aus dem Vergleich der UV-Spektren, daß die Oxdiazole als normale Diazoverbindungen aufzufassen seien. Dieser Schluß erscheint heute nicht mehr ganz stichhaltig, denn die Autoren verglichen nur die Spektren des auch in seinem chemischen Verhalten den normalen aliphatischen Diazoverbindungen sehr ähnlichen Diazomalonsäureesters sowie Diazoacetessigesters und Diazoacetylacetons.

Abgesehen davon, daß die von ihnen gemessenen UV-Spektren durchaus nicht so besonders große Ähnlichkeiten aufweisen, fehlen die Spektren derjenigen Oxdiazole, die in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten einer "normalen Diazoform" besonders stark widersprechen, z.B. der Diazotetronsäure.

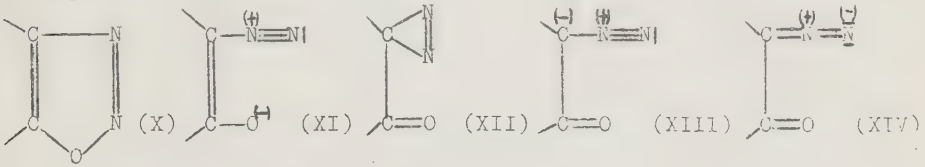
Durch F.G.Fischer,J.Roch und W.P.Neumann (28) waren die Diazobarbitursäure (siehe auch F.J.Di Carlo, A.S.Schultz und A.M.Kent (57)) und die 1,3-Dimethyldiazobarbitursäure aufgefunden worden, die in ihren Eigenschaften der Diazotetronsäure sehr entsprechen. Unter Einbeziehung dieser Substanzen schien es von Interesse zu sein, das Problem der Konstitution der Wolff'schen Oxdiazole erneut zu untersuchen.

Die in neuester Zeit von Leigh C.Anderson, M.J.Roedel (51), H.H.Hodgson und Mitarbeitern (52),(53),(54),(55) sowie R.J.W. Le Fèvre und Mitarbeitern (56) bearbeiteten o- und p-Diazophenole (Chinondiazide), für die die obigen Autoren eine Resonanz der Form



nachweisen konnten, sind in der hier vorliegenden Arbeit weder diskutiert noch untersucht worden, da sie weder nach Konstitution (es fehlen die zwei α-ständigen Carbonylgruppen), noch nach ihrem Verhalten, (sie sind teilweise sehr unbeständig), zu den Wolff'schen Oxdiazolen zu zählen sind.

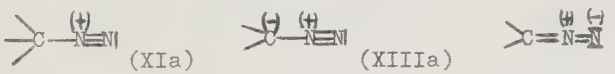
Theoretisch können die Diazoxyde+) in folgenden Formen vorliegen:



(X) (XI) (XII) (XIII) (XIV)

Oxdiazolform Diazoanhydridform Diazoxydformen

Nach Untersuchungen von C.Clusius (29) mit der Stickstoffisotope N^{15} liegt die Diazogruppierung gestreckt vor, so daß damit also die Form (XII) ausscheidet. Der Form (XIII) ist (XIV) als Grundstruktur++) gleichwertig. Die Grundstrukturen (XIIIa) und (XIVa) dürften als ausschlaggebend für die Farbe von Diazoverbindungen, z.B. Diazomethan, Diazoessigester u.ä. anzusehen sein.



(XIa) (XIIIa) (XIVa)

Demgegenüber ist die Gruppierung (XIa) mit äusserem (z.B. normale aromatische Diazoniumsalze) oder innerem (z.B. Diazosulfanilsäure) Anion als nichtfarbgebend zu betrachten. Überwiegt also im Grundzustand eines Diazoxyds die Grundstruktur (XI), so wird die Substanz farblos und relativ gut in Wasser löslich sein, also typisch betainischen Charakter haben. Überwiegt jedoch Grundstruktur (XIII) und (XIV), so wird die Substanz mehr oder weniger farbig

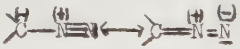
---

+) In der Literatur sind die Bezeichnungen "Oxdiazole", "Diazoxyde", "Diazoanhydride" mehr oder weniger willkürlich gebraucht. Im Folgenden ist für die Wolff'schen Verbindungen der Ausdruck "Diazoxyde" verwandt.

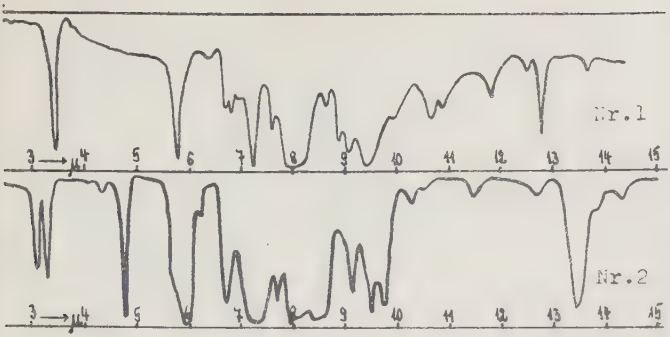
++) Bezeichnungen nach F.Klages "Lehrbuch der Organischen Chemie". Theoretischer Teil.

und in nicht-polaren Lösungsmitteln löslich sein, also in ihren Eigenschaften den normalen Diazoverbindungen wie z.B. Diazoessigester ähneln. Daneben sind Grundzustände zu erwarten, an denen sich die Grundstrukturen (XI) und (XIII). (XIV) gleichwertig beteiligen. Diese Substanzen werden eine gewisse Mittelstellung zwischen dem "diazoxydischen" und "diazoanhydridischen" Typus einnehmen.

Für die Diazoxyde kann nun entweder ein Grundzustand mit den Grundstrukturen (XI), (XIII) und (XIV), im Folgenden als (A) bezeichnet, oder ein Grundzustand mit der Grundstruktur (X) (B) in Frage kommen. (Grundstrukturen mit Veränderungen der CO-Bindungen oder des sonstigen Moleküls sind für die Betrachtung nur unwesentlich und deshalb nicht berücksichtigt.) Eine mesomere Beziehung zwischen den Grundstrukturen (XI), (XIII), (XIV) und (X) ist nicht möglich, da (X) nicht gleichen räumlichen Bau wie (XI) (XIII), (XIV) haben kann. Der Form (X) muß also ein eigener Grundzustand (B) zugewiesen werden. Eine Unterscheidungsmöglichkeit, ob die "Diazoxyde" im Grundzustand (A) oder (B) vorliegen, liefert die UR-Spektroskopie, denn (A) muß eine (oder mehrere) der Anordnung N≡N zuzuordnende Bande aufweisen, während (B) die Banden des N=N-Systems zeigen muß.

Leider existiert nur wenig UR-Material über Diazoverbindungen.*) H.Randall (1) bringt in einer Zusammenstellung die Angabe von 4,67 μ für N≡N (aromatische Diazoniumverbindungen), jedoch ohne Angabe der Substanzen und der Methode, mit deren Hilfe dieser Wert gefunden wurde. W.Brügel (2) hat in seiner Zusammenstellung diese Angabe übernommen. Nur das Diazomethan ist den Literaturangaben zufolge bisher einwandfrei vermessen worden. Nach D.A.Ramsay (7) weist es bei 4,75 μ eine starke Bande auf. Es war also von Interesse, an einem leicht meßbaren Beispiel wie dem Diazoessigsäure-Äthylester die durch die mesomere Beziehung  gegebenen Banden genau festzulegen.

*) Nach Abschluß dieser Arbeit erschienen einige ur-spektroskopische Untersuchungen verschiedener Diazoverbindungen. So wird für die N≡N-Bande in Diazophenolen (Chinondiaziden) von R.J.W.Le Fèvre und Mitarbeitern (56) 4,6-4,9 μ in aromatischen Diazoniumsalzen von M.Arney und R.J.W.Le Fèvre (64), (65) 4,3-4,5 μ angegeben.
Durch von J.A.A.Ketelaar ausgeführte UR-Messungen kommen C.Pons und H.Veldstra (67) zu der Ansicht, daß die Diazotetronsäure in einer offenen diazoanhydridischen Form vorliegt.



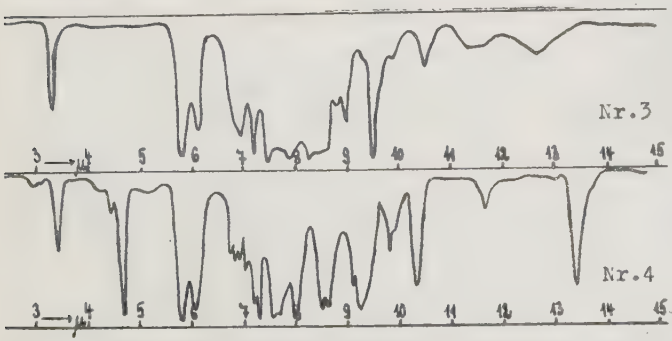
UR-Spektrum des Essigsäureäthylesters in Dekadall (Randall u.a.) bzw. Thompson (Thompson u.a.) auch (1).

UR-Spektrum des Diazoessigsäureäthylesters. Substanz ohne Lösungsmittel in 0.011 mm Schichtdicke aufgenommen.

Vergleich der beiden Spektren zeigt, daß bei 4,73 μ und bei 13,49 μ je eine starke ausgeprägte Bande durch Einführung der Diazogruppe entstanden ist. Weiter tritt eine schwache Vorbande bei 4,43 μ auf. Eine Oxdiazolstruktur kann dem Diazoessigester nicht zugeordnet werden. Die Bande bei 4,73 μ ist also in Übereinstimmung mit der Angabe von Randall (1) und mit der Bande des Diazomethans (7) eindeutig dem Grundzustand (A), (besser der Gruppierung (XIIIa) und (XIVa)) zuzuweisen. Die Bande bei 13,49 μ ist mit einiger Sicherheit der C-N_2-Bindung zuzuordnen. So gibt W.Brügel (2) für die C-N-Bending Vibration 14,04 μ an.

Eine Beantwortung der Frage, inwieweit sich aus den Intensitäten und der absoluten Lage der Banden bei 4,4 μ und 4,7 μ Rückschlüsse auf das Vorliegen der Grundstruktur (XIIIa) oder (XIVa) sowie auf deren statistisches Gewicht bei der Bildung des Diazo-Grundzustandes ziehen lassen, muß als über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehend betrachtet werden.

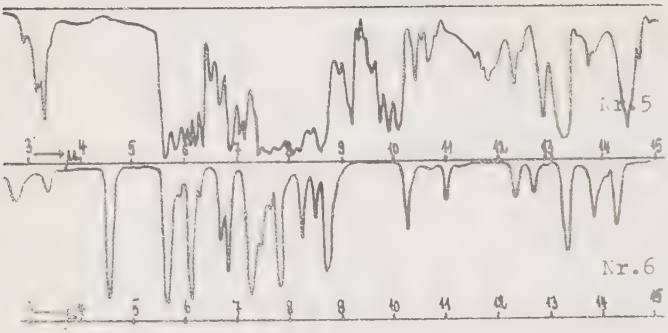
Im Folgenden seien nun die UR-Spektren einer ganzen Reihe von Diazoxyden diskutiert.



UR-Spektrum des Acetessigsäureäthylesters. Substanz ohne Lösungsmittel in 0,015 mm Schichtdicke aufgenommen. (Vgl. auch R.S.Rasmussen (4))

UR-Spektrum des Diazoacetessigsäureäthylesters. Substanz ohne Lösungsmittel in 0.011 mm Schichtdicke aufgenommen.

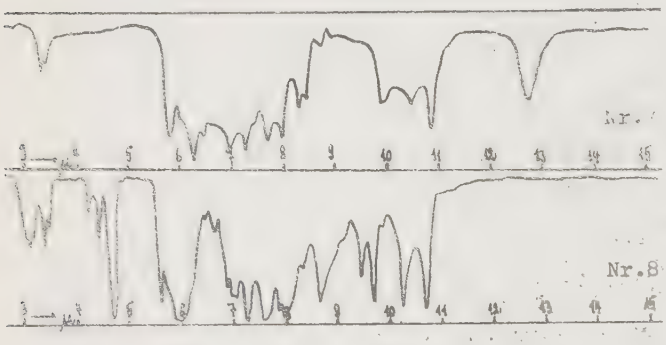
Wie beim Diazoessigester auch hier bei 4,67 μ (mit Vorbande bei 4,52 μ) und bei 13,32 μ je eine ausgeprägte Bande.



UR-Spektrum des Benzoylessigsäuremethylesters. Substanz ohne Lösungsmittel in 0,035 mm Schichtdicke aufgenommen.

UR-Spektrum des Diazobenzoylessigsäuremethylesters. KBr-Methode: 1,2 mg Substanz in 750,6 mg KBr.

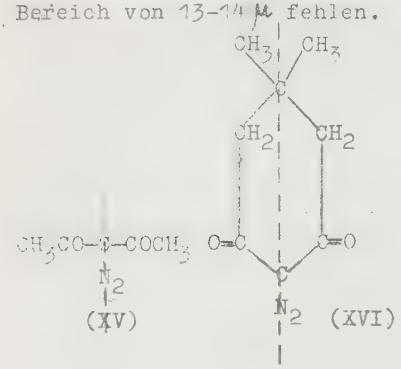
Bei 4,62 μ zeigt der Diazobenzoylessigsäuremethylester eine scharfe Bande, im Bereich 13-14 μ absorbiert auch der Benzoylessigsäuremethylester so stark, daß der Diazogruppierung in diesem Gebiet keine Banden sicher zugesprochen werden können.



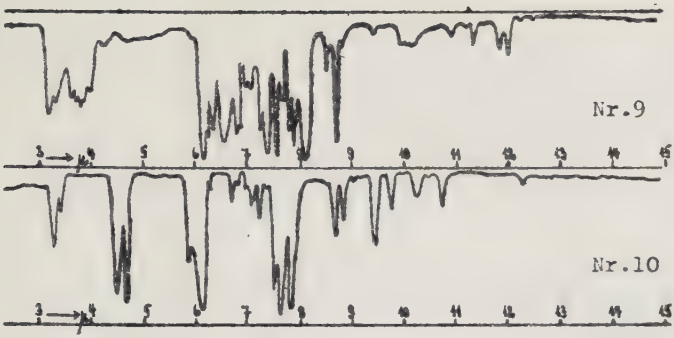
UR-Spektrum des Acetylacetons. Substanz ohne Lösungsmittel in 0,025 mm Schichtdicke aufgenommen. (Vgl. dazu auch (61).

UR-Spektrum des Diazoacetylacetons. Substanz ohne Lösungsmittel in 0,015 mm Schichtdicke aufgenommen.

Beim Diazoacetylaceton (XV) tritt bei 4,72 μ eine ausgeprägte Bande auf (Vorbande bei 4.43 μ). Die übrigen Banden im Bereich von 13-14 μ fehlen.



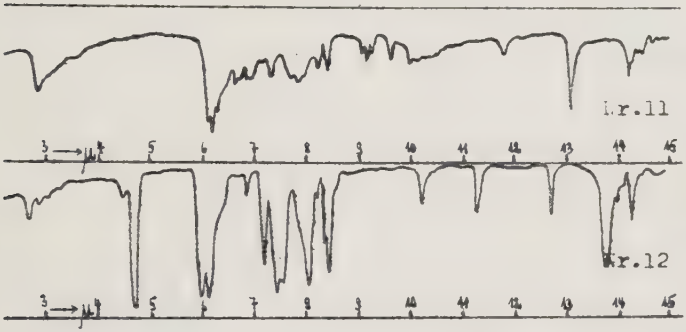
Auch im Spektrum des von P.Haas (27) beschriebenen Diazodimedons (Diazodimethyldihydroresorzin) (XVI) erscheinen diese Banden nicht. Die Frage, ob ihr Fehlen möglicherweise auf den symmetrischen Bau dieser Verbindungen (XV) und (XVI) zurückzuführen ist, soll hier jedoch nicht weiter diskutiert werden.



UR-Spektrum des Dimedons. KBr-Methode: 1.4 mg Substanz in 748.3 mg KBr. (Vgl. auch (6))

UR-Spektrum des Diazodimedons. KBr-Methode: 1.4 mg Substanz in 748.8 mg KBr.

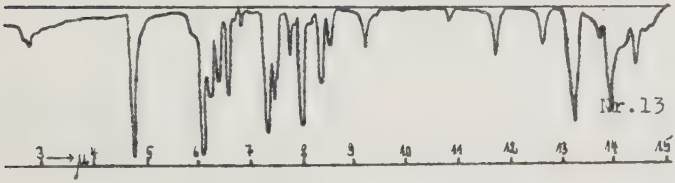
Das Diazodimedon zeigt eine ausgeprägte Doppelbande bei 4,58 und 4,67 μ , die Bande im Bereich 13-14 μ fehlt.



UR-Spektrum des Benzoylacetons, KBr-Methode: 1,7mg Substanz in 756,4 mg KBr.

UR-Spektrum des Diazobenzoylacetons KBr-Methode: 1,9mg Substanz in 750,5 mg KBr.

Beim Diazobenzoylaceton treten scharfe Banden bei 4,73 μ (Vorbande 4,58 μ) und 13,91 μ auf.

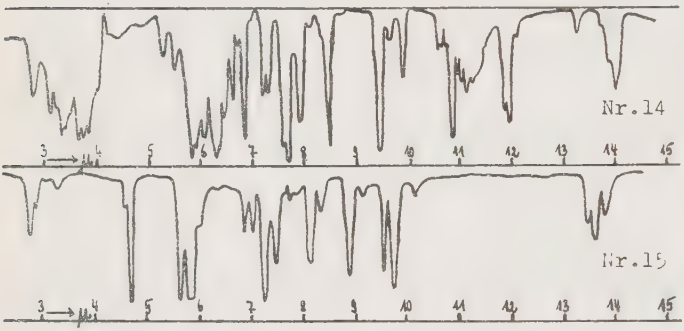


UR-Spektrum des Diazobenzils, KBr-Methode: 1,9 mg Substanz in 749,8 mg KBr. (Vgl. auch R.J.W.Le Fèvre (56))

Das Diazobenzil gibt eine ausgeprägte Bande bei 4.84 μ (mit schwacher Vorbande bei 4,79 μ) und Banden bei 13.22 μ und 14,02 μ .

(XVII)

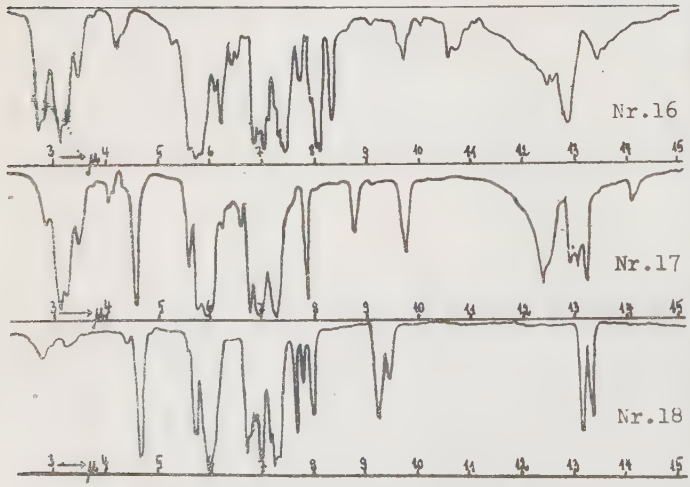
Obwohl das Diazobenzil (XVII) nicht mehr zu den eigentlichen Wolff'schen Diazoxyden gehört, (die zweite α-ständige CO-Gruppe fehlt nämlich), hat es dennoch viel chemische Ähnlichkeit mit diesen, so reagiert es z.B. mit Schwefelwasserstoff zum Thiodiazolderivat. Sein UR-Spektrum war deshalb von Interesse.



UR-Spektrum der Tetronsäure, KBr-Methode: 1,9 mg Substanz in 749,6 mg KBr. (Vgl. auch (62)).

UR-Spektrum der Diazotetronsäure, KBr-Methode: [illegible] mg Substanz in 749,6 mg KBr. (Vgl. auch (67)).

Die Diazotetronsäure zeigt eine scharfe Bande bei 4,63 μ (mit Vorbande bei 4,51 μ) und weniger ausgeprägte Banden um 13,7 μ



UR-Spektrum der Barbitursäure. KBr-Methode: 1,4 mg Substanz in 746.3 mg KBr.

UR-Spektrum der Diazobarbitursäure. KBr-Methode: 1,6 mg Substanz in 740,2 mg KBr.

UR-Spektrum der 1,3-Dimethyldiazobarbitursäure. KBr-Methode: 1,4 mg Substanz in 751,0 mg KBr.

Die Diazobarbitursäure zeigt ausgeprägte Banden bei 4.60 μ (Vorbande 4,45 μ) sowie 13,28 μ, die Dimethylbarbitursäure bei 4,65 μ (Vorbande 4,48 μ) sowie bei 13,20 μ und 13,35 μ.

Die hier wiedergegebenen Spektren zeigen eindeutig, daß in keinem Falle das heterozyklische System des Oxdiazols, sondern der Grundzustand (A), also eine offene Diazoform, vorliegt.

Die sich widersprechenden chemischen und physikalischen Eigenschaften finden eine Erklärung, wenn man die verschiedenartige "Zusammensetzung" des Grundzustandes (A) aus den Grundstrukturen (XI), (XIII), (XIV) betrachtet. Überwiegt (XI), so wird die Substanz "diazoanhydridischen", überwiegt (XIII), (XIV), "diazoxydischen" Charakter haben. Einen Hinweis, ob das Molekül mehr oder weniger dazu neigt, den "diazoxydischen" bzw. "diazoanhydridischen" Zustand auszubilden, liefert die Enolisierbarkeit der entsprechenden nichtdiazotierten Substanz.

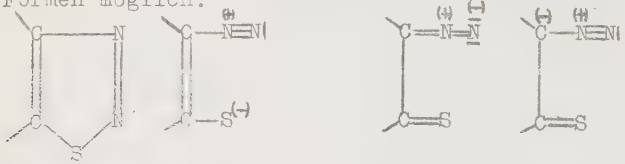
Die folgende Tabelle gibt die Verhältnisse übersichtlich wieder:

Name	Farbe	Enolgehalt der nichtdiazot. Verbindung
Diazoacetessigester	grüngelb	Acetessigester 7% (flüssig)+) (34)
Diazoacetylaceton	gelb	Acetylaceton 76% (flüssig)(34)(35)(36)
Diazobenzil	rot	Desoxybenzil Enolbildung nicht bekannt
Diazobenzoylaceton	schwachgelb	Benzoylaceton ca. 95% (in Äthanol (34)(35)
Diazobenzoylessigsäuremethylester	schwachgelb	Benzoylessigsäuremethylester 19% (flüssig)(37)
Diazodimedon	farblos	Dimedon 95% (in Wasser) (14)
Diazotetronsäure	farblos	Tetronsäure starke org. Säure
Diazobarbitursäure	farblos	Barbitursäure starke org. Säure
Diazodimethylbarbitursäure	farblos	Dimethylbarbitursäure org. Säure

Der Grundzustand (A) der Diazotetronsäure z.B. wird in der Hauptsache von der betainischen (anhydridischen) Grundstruktur gebildet, während im Falle des Diazoacetessigesters die diazoxydische Grundstruktur überwiegt. Das Diazodimedon nimmt eine gewisse Mittelstellung ein. Es verhält sich sowohl wie ein Diazoxyd als auch wie ein Diazoanhydrid. Die Bezeichnung "Diazoxyde" ozw. "Diazoanhydride" für die gesamte Stoffklasse ist also unzutreffend. Besser würden die Verhältnisse durch die einfache, im Folgenden gebrauchte Bezeichnung "Ox-diazo-Verbindungen" wiedergegeben.

+) Da die Enolgehalts-Angaben nur rein größenordnungsmäßig orientierenden Wert haben sollen, erübrigt sich ein Eingehen auf die Veränderung des Enolgehalts durch Temperatur und Lösungsmittel.

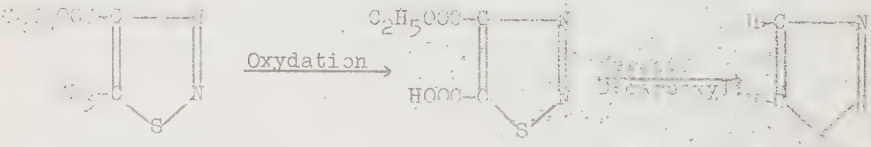
Auf gleiche Weise läßt sich auch die Konstitution der Thiodiazole aufklären. Für diese sind ebenfalls theoretisch folgende Formen möglich:+)



(XVIII) (XIX) (Fraglich) (XX) (XXI)

(XIX), (XX), (XXI) seien wieder die verschiedenen Grundstrukturen des Grundzustandes (A), (XVIII) die Grundstruktur des Grundzustandes (B).

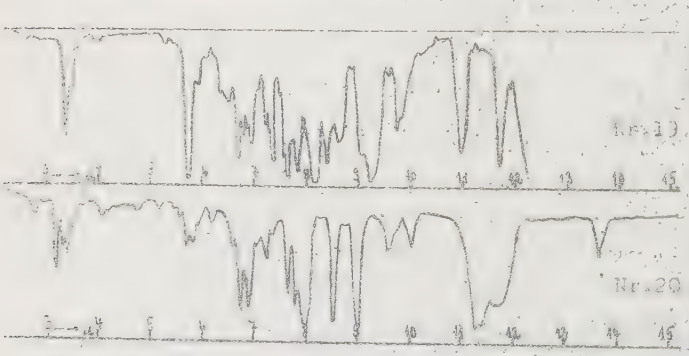
Abbauversuche (L.Wolff (12)) am 5-Methyl-4-carbäthoxy-thiodiazol-(1,2,3) (XXII), durch Umsatz von Diazoacetessigester mit Schwefelwasserstoff dargestellt, ergeben den heterozyklischen Grundkörper, das Thiodiazol-(1,2,3) und weisen damit schon recht eindeutig auf den Grundzustand (B) hin.



(XXII)

Thiodiazol-(1,2,3)

In der Tat zeigen die UR-Spektren des 5-Methyl-4-carbäthoxy-thiodiazols-(1,2,3) und des 5-Methyl-thiodiazols-(1,2,3) nicht die freie NH-Bande bei 4,7 µ. Auch sie verweisen also auf den Grundzustand (B). Die Thiodiazole-(1,2,3) sind damit im Gegensatz zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen echte Heterozyklen.



UR-Spektrum des 5-Methyl-4-carbäthoxy-thiodiazols-(1,2,3). Substanz in 21,2%-iger CCl_4-Lösung in 0,08 mm Schichtdicke aufgenommen.

UR-Spektrum des 5-Methyl-thiodiazols-(1,2,3). Substanz ohne Lösungsmittel in 0,035 mm Schichtdicke aufgenommen. (Vgl.auch (56)).

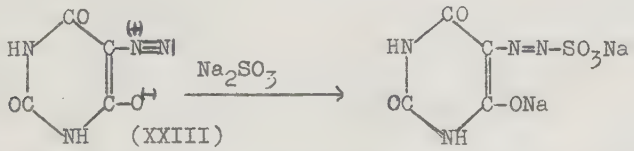
+) Zur Konstitution der Thiodiazole-(1,2,3) vgl.auch H.H.Hodgson und D.P.Dodgson (62) sowie R.J.W. Le Fèvre und Mitarbeiter (56).

B) Reaktionen der Ox-diazo-Verbindungen.

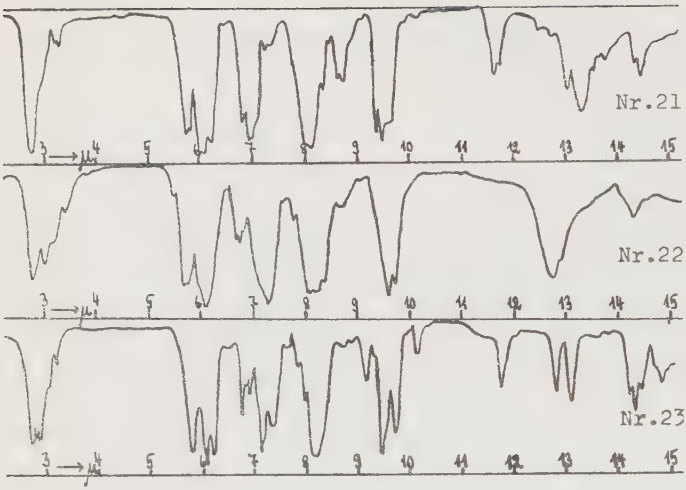
Die zum Teil recht verwirrenden Reaktionsmechanismen, die L.Wolff für die Reaktionen der von ihm aufgefundenen Ox-diazo-Verbindungen gibt, finden, wenn man die im Vorhergehenden diskutierte Konstitution dieser Stoffklasse zugrunde legt, eine einfache Erklärung. Diejenigen Vertreter dieser Verbindungen, deren nichtdiazotierter Grundkörper wenig enolisiert ist, werden mit typischen Carbonylreagenzien leicht reagieren. Ist jedoch ihr nichtdiazotierter Grundkörper sehr stark enolisiert, d.h. praktisch in der Säureform vorliegend, so fehlt die Reaktion mit Carbonylreagenzien, statt dessen tritt z.B. Addition von Natriumsulfit ein.

Es war nun von Interesse, durch eine Reihe von chemischen Reaktionen die obigen Anschauungen zu prüfen.

L.Wolff nahm an, daß nur bizyklische Oxdiazole mit Natriumsulfit zum Diazosulfonat reagieren. Von den diskutierten Konstitutionsvorstellungen ausgehend kann jedoch gesagt werden, daß es völlig gleichgültig ist, ob das Ox-diazo-System an einem zyklischen oder einem nichtzyklischen Molekül sitzt. Entscheidend ist einzig und allein, daß es im Wesentlichen aus der betainischen Grundstruktur heraus reagiert, d.h. daß seine nichtdiazotierte Grundform praktisch zur Säure enolisiert vorliegt. Tatsächlich bilden alle diese Bedingung erfüllenden, untersuchten Ox-diazo-Verbindungen die entsprechenden Diazosulfonate. So entstehen beim Zusammengeben äquimolekularer Lösungen von Diazobarbitursäure (XXIII), Diazotetronsäure (III,IV) oder 1,3-Dimethyldiazobarbitursäure und Natriumsulfit sofort die gelben bis gelbgrünen, gut kristallisierenden Diazosulfonate.



Wie man aus den UR-Spektren am Fehlen der charakteristischen N≡N-Bande bei ca. 4,7 μ eindeutig erkennt, sind diese Verbindungen echte Diazosulfonate.

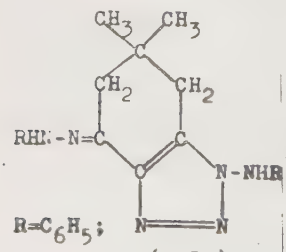


UR-Spektrum des kristallwasserfreien Diazotetronsäuresulfonats, KBr-Methode:2,3 mg Substanz in 753,0 mg KBr.

UR-Spektrum des kristallwasserfreien Diazobarbitursäuresulfonats. KBr-Methode:1,6 mg Substanz in 752,1 mg KBr.

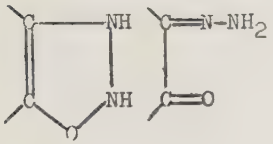
UR-Spektrum des kristallwasserfreien 1.3-Dimethyl-diazobarbitursäuresulfonats, KBr-Methode:1,6 mg Substanz in 752,1 mg KBr.

Versucht man das Diazodimedon oder das Diazobenzoylaceton (die nichtdiazotierte Grundform weist 95% Enol auf) mit Natriumsulfit umzusetzen, so lassen sich keine analysenreinen Diazosulfonate mehr fassen. Versetzt man jedoch eine wässrig-methanolische farblose Lösung dieser Verbindungen mit wässriger Natriumsulfitlösung, so zeigt sich sofort die tief gelbgrüne Farbe des Diazosulfonats. Wahrscheinlich kommt es hier zur Ausbildung eines Gleichgewichtes folgender Form: Ox-diazo-Verbindung + $Na_2SO_3 \rightleftharpoons$ Diazosulfonat, das jedoch in diesen Fällen wesentlich auf der Seite der nicht umgesetzten Ox-diazo-Verbindungen liegt und so die Darstellung reiner Diazosulfonate verhindert. Ox-diazo-Verbindungen mit weniger enolisierten nichtdiazotierten Grundformen zeigen diese Erscheinung nicht mehr. Darüber hinaus geben das Diazobenzoylaceton und das Diazodimedon noch typische Carbonylreaktionen. So konnte das Phenylhydrazon des 1-Phenylamino-triazols-(1,2,3) des Diazodimedons dargestellt werden (XXIV).



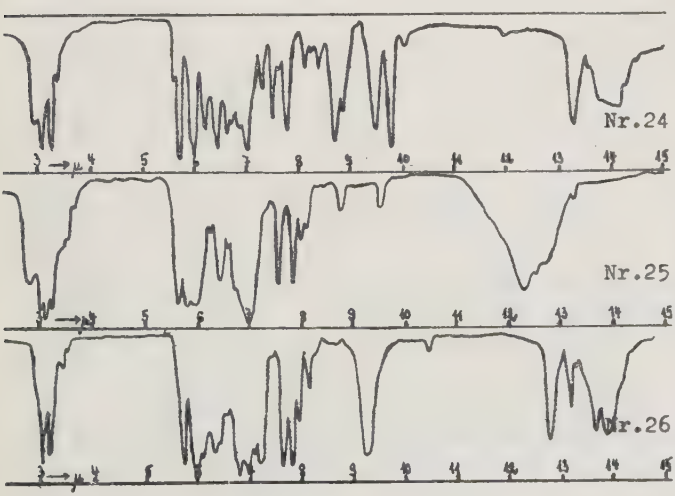
Das analoge Umsetzungsprodukt des Diazobenzoylacetons war schon von L.Wolff her bekannt. Wie man sieht, zeigen also diese beiden Ox-diazo-Verbindungen die im Vorhergehenden erwähnte Mittelstellung zwischen den praktisch nur aus der Diazoxydform bzw. aus der Diazoanhydridform heraus reagierenden anderen Vertretern dieser Stoffklasse.

Wie schon L.Wolff am Diazotetronsäuresulfonat festgestellt hatte, entstehen beim Ansäuern der Diazosulfonate farblose Substanzen, für die L.Wolff eine Dihydro-oxdiazol-Struktur (XXV) annahm. Auf gleichem Wege konnten die entsprechenden Derivate der Barbitursäure und der Dimethylbarbitursäure dargestellt werden. Sie sind in Wasser ziemlich schwer löslich und spalten schon mit verdünntem Alkali in der Wärme ein Mol Stickstoff ab. Da jedoch, wie oben ausgeführt, die Ox-diazo-Verbindungen nicht in der zyklischen Oxdiazolform vorliegen, war es sehr unwahrscheinlich, daß den



(XXV) (XXVI)

Dihydroderivaten die zyklische Struktur (XXV) zuzuordnen ist. Als weitere Form kommt (XXVI) in Frage. Eine Entscheidung durch Vergleich der UR-Spektren ist zwar theoretisch durchaus möglich, scheitert im Wesentlichen praktisch jedoch daran, daß die Frequenzen der C=N-Bindung bei ca. 5,8-6,3 μ liegend (1). (2) durch Carbonylbanden überlagert werden können. Da jedoch alle in Frage kommenden Substanzen außer der α-ständig zur Diazogruppe stehenden weitere CO-Gruppen enthalten, kann nicht entschieden werden, ob eine zwischen 5.8 und 6,3 μ auftauchende Bande der C=N- oder der C=O-Gruppierung zugewiesen werden muß.



UR-Spektrum des Tetronsäure-hydrazons-(5), KBr-Methode: 1,6 mg Substanz in 750,2 mg KBr.

UR-Spektrum des Barbitursäure-hydrazons-(5), KBr-Methode: 1,3 mg Substanz in 746,3 mg KBr.

UR-Spektrum des 1.3-Dimethyl-barbitursäure-hydrazons-(5), KBr-Methode: 2,1 mg Substanz in 740,7 mg KBr.

Vergleicht man nun die umseitigen UR-Spektren dieser "Dihydro-oxdiazole" mit denen der entsprechenden Ox-diazo-Verbindungen selbst, so sieht man, daß alle im fraglichen Bereich von 5.8 bis 6.3 µ starke Banden aufweisen. Eine Entscheidung, ob diese der C=O- oder C=N-Bindung zuzuordnen sind, ist nicht sicher möglich. Die im Gebiet um 3 µ auftretenden starken Banden sind der NH-Bindung zuzuweisen (1), (2), (6).

Die Hydrazonformel (XXVI) konnte jedoch auf rein chemischem Wege gestützt werden. So läßt sich durch sehr vorsichtige Oxydation mit Quecksilberoxyd oder an einer mit Sauerstoff beladenen Aktivkohlesäule die Dihydroverbindung der Diazotetronsäure in wässrig alkoholischer Lösung quantitativ zur Diazoverbindung dehydrieren. Also unter Bedingungen, die eine Ringaufspaltung wenig wahrscheinlich machen. Diese Reaktion ist damit nichts anderes als die Staudinger'sche Darstellungsweise (16) von Diazomethanderivaten, z.B. Azibenzil oder Azifluoren, durch Oxydation der Hydrazone mit Quecksilberoxyd und anderen schwachen Oxydationsmitteln. Dimethylbarbitursäure-hydrazon ist sogar in 10^{-5}-molarer wässriger Lösung derartig oxydationsempfindlich, daß es durch den im Wasser enthaltenen Luftsauerstoff zur Diazo-Verbindung rückoxydiert wird. (siehe Bild 28).

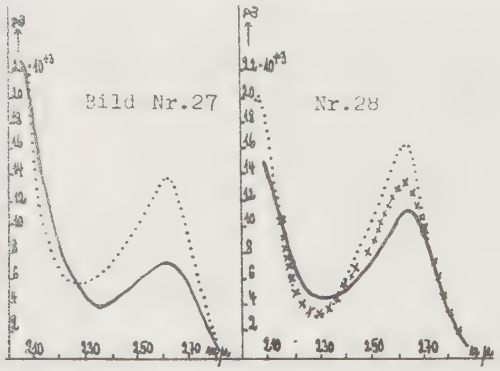
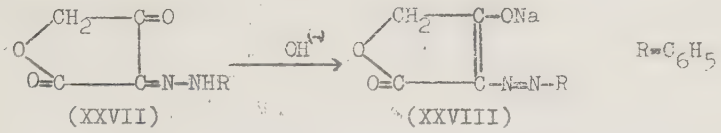


Bild 27:
..... Diazobarbitursäure,
——— Barbitursäure-hydrazon.

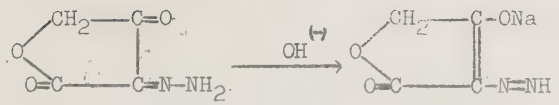
Bild 28:
..... 1,3-Dimethyldiazobarbitursäure,
——— 1,3-Dimethylbarbitursäure-hydrazon (unmittelbar nach dem Lösen),
+++++++ 1,3-Dimethylbarbitursäure-hydrazon (nach zweistündigem Stehen der wässrigen Lösung).

Die eigenartige Stickstoffabspaltung in alkalischer Lösung entspricht völlig den von L.Wolff (10) untersuchten Umlagerungen am Tetronsäurephenylhydrazon (XXVII), das durch Einwirkung von diazo

tiertem Anilin auf Tetronsäure erhalten wurde. Das Phenylhydrazon reagiert mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin am C^4-Carbonyl unter Bildung des entsprechenden Oxims bzw. Phenylhydrazons.



(XXVII) (XXVIII)

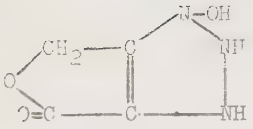


(XXIX) (XXX)

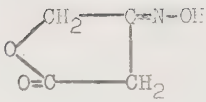
Mit Natronlauge und auch mit Soda bildet es ein Salz, das jetzt nicht mehr mit Hydroxylamin bzw. Phenylhydrazin reagiert. (XXVII) lagert sich also in die Form (XXVIII) um.

Analoges dürfte nun auch im Falle der Hydrazone, z.B. des Tetronsäure-hydrazons (XXIX), erfolgen. Das (XXX) entsprechende Salz konnte bei der Diazobarbitursäure durch Lösen des Barbitursäure-hydrazons-(5) in conz. Natronlauge bei -15° bis -20° oder durch Reduktion von Diazobarbitursäure mit alkalischer Stannitlösung gefaßt werden und ist, bei tiefer Temperatur dargestellt, im trockenen Zustand relativ beständig. Bei Zimmertemperatur zerfällt das unbeständige Diimin (XXX) natürlich in Stickstoff und Tetronsäure, daneben entstehen eine ganze Reihe anderer unbekannter Zerfallsprodukte. Das Tetronsäure-hydrazon (XXIX) hat in 4-Stellung eine aktive Carbonylgruppe und läßt sich mit Hydroxylamin umsetzen.

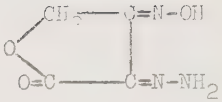
Nach L.Wolff (10), der von seiner zyklischen Form des "Dihydrooxdiazols" ausging, kommt dem dabei entstehenden Produkt die Formel (XXXI) zu. Dagegen spricht jedoch auch der Abbau mit Quecksilber-II-oxyd, der unter anderem zum Tetronsäure-oxim-(4) (XXXII) führt. Wenn eine der Dihydrotriazol-Formel (XXXI) entsprechende Form vorläge, so müßte bei der Oxydation das außerordentlich beständige Triazol-Derivat gebildet werden, das unter den Oxydationsbedingungen keineswegs Stickstoff abspaltet.



(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)

Die Substanz (XXXI) ist also als das Tetronsäure-hydrazon-oxim (XXXIII) anzusehen, das dem einfachen Tetronsäure-hydrazon analog in Tetronsäure-oxim und Stickstoff gespalten wird.

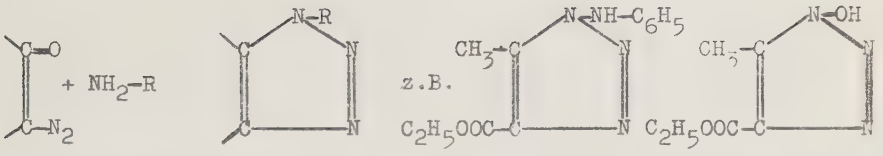
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß beim Ansäuern des 5-Diazobarbitursäuresulfonats das Barbitursäure-hydrazon-(5), des 1,3-Dimethyl-5-diazobarbitursäure-sulfonats das 1,3-Dimethyl-barbitursäure-hydrazon-(5) und des Diazotetronsäuresulfonats das Tetronsäure-hydrazon-(3) entsteht.

Statt mit Natriumsulfit kann das Hydrazon der Barbitursäure auch mit Natriumarsenit dargestellt werden. Gibt man äquimolekulare Lösungen von Natriumarsenit und Diazobarbitursäure zusammen, so scheidet sich ein aus Wasser jedoch nicht ohne Zersetzung, wohl Spaltung in diazobarbitursaures Natrium und Arsenit, umkristallisierbares Salz mit wechselndem Arsengehalt ab. Säuert man eine wässrige Lösung dieses Salzes an, so fällt das Hydrazon neben unveränderter Diazobarbitursäure aus.

Versuche, die Diazogruppe der Ox-diazo-Verbindungen oder deren Hydrazone zur Hydrazino-Verbindung zu reduzieren, waren [illegible]. Es wurde entweder das Hydrazon, dessen Zersetzungsprodukte oder die entsprechende Amino-Verbindung erhalten. Im Falle der Diazobarbitursäure konnte auch Barbitursäure als Endprodukt der Reduktion gefaßt werden.

Vergleicht man das UV-Spektrum der Diazobarbitursäure mit dem des Barbitursäure-hydrazons-(5), gemessen in 10^{-5}-molarer wässriger Lösung (Bild 27), so zeigt sich eine dem Übergang Diazoanhydrid $\longrightarrow$ Hydrazon entsprechende Verschiebung in den längerwelligen Bereich.

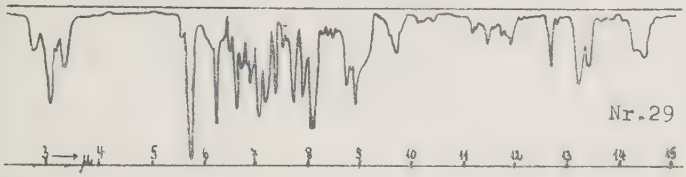
Bei dem Umsatz der aus der diazoxydischen Form heraus reagierenden Ox-diazo-Verbindungen mit Carbonylreagenzien entstehen 1,2,3-Triazol-Derivate, wie sowohl der chemische Abbau wie auch das Fehlen der N≡N-Bande im UR-Spektrum beweisen.



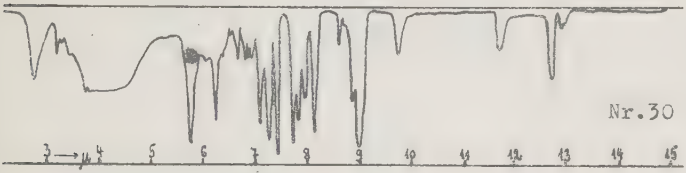
R= -OH, $-NH_2$, $-NHC_6H_5$, $-C_6H_5$;

(XXXIV) (XXXV)

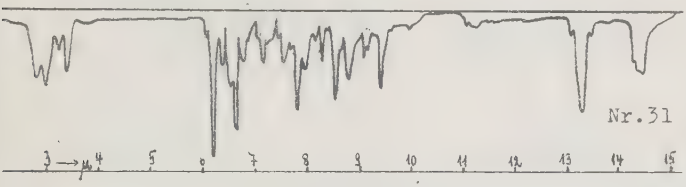
Es tritt bei der Reaktion also Ringschluß ein.



UR-Spektrum des 1-Phenylamino-5-methyl-4-carbäthoxy-triazols-(1,2,3) (XXXIV), KBr-Methode: 1,9 mg Substanz in 751,1 mg KBr.



UR-Spektrum des 1-Oxy-5-methyl-4-carbäthoxy-triazols-(1,2,3) (XXXV) KBr-Methode: 1,4 mg Substanz in 748,7 mg KBr.

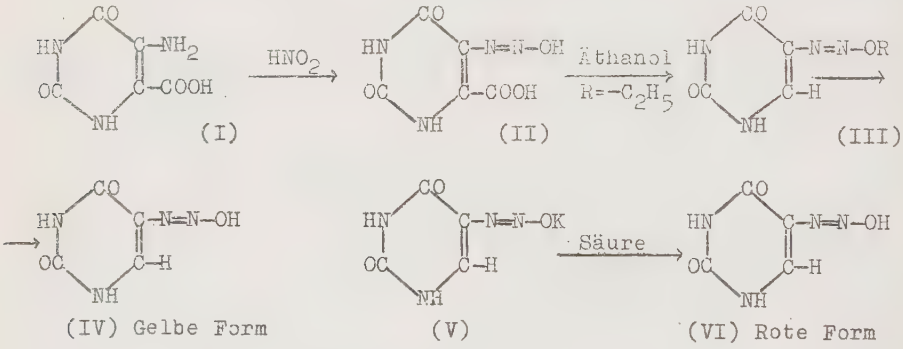


UR-Spektrum des 1-Phenylamino-4,5-4',5'-(1,1'-dimethyl-3'-phenyl-hydrazo)-cyclohexan-triazols-(1,2,3) (XXIV), KBr-Methode: 1,7 mg Substanz in 752,3 mg KBr.

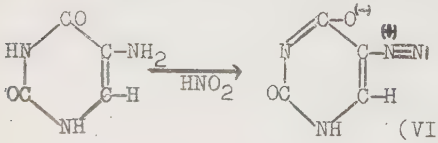
Aus der diazoanhydridischen Form heraus reagierende Ox-diazo-Verbindungen geben beim Umsatz mit Carbonylreagenzien entweder keinerlei Reaktion, oder aber es entstehen Zersetzungs- und Reduktionsprodukte. So wird die Diazobarbitursäure durch Phenylhydrazin sehr schnell zum Uramil reduziert.

C) Konstitution und Reaktionen der 5-Diazo-uracile.

Nachdem im Vorliegenden die Struktur der Wolff'schen "Oxdiazole" aufgeklärt werden konnte, war es von Interesse, die drei beschriebenen Formen (23) und (24) des Diazouracils zu untersuchen, da diese, obwohl die Diazogruppe nicht von zwei α-ständigen Carbonylgruppen umgeben ist, zum Teil diazoanhydridische Eigenschaften aufweisen. R.Behrend und P.Ernert (23) hatten durch Diazotierung der Aminoorotsäure (I) die 5-Diazo-orotsäure (II) dargestellt, die beim Verkochen mit Äthanol in den Diazoäther (III) überging, der beim Kochen mit Wasser in das gelbe Diazouracil $C_4H_4N_4O_3$ (IV) überführt werden konnte. Das aus dem Diazoäther mit der berechneten Menge Kalilauge darstellbare Kaliumsalz (V) konnte von R.Behrend und P.Ernert mit genau einem Mol Salzsäure in die rote Form des Diazouracils (VI) von der Formel $C_4H_4N_4O_3$ überführt werden.



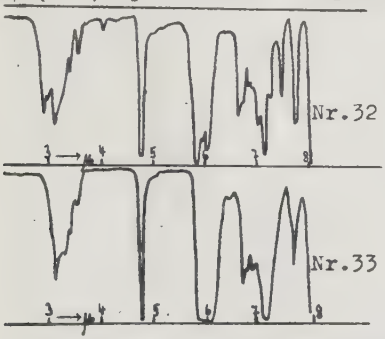
T.B.Johnson, O.Baudisch und A.Hoffmann (24) hatten durch Diazotierung von 5-Amino-uracil eine dritte farblose Form des 5-Diazo-uracils (VII) darstellen können, die sich von den beiden Behrend-Ernert'schen Formen durch das Fehlen eines Mols Wasser unterschied. A.Angeli (26), der aus 5-Amino-uracil ein Diazouracil der Formel $C_4H_4N_4O_3$ herstellen konnte, nahm an, daß sein aus Aminouracil erhaltenes Produkt mit dem durch CO_2-Abspaltung aus



Diazoorotsäure erhaltenem identisch sei und gab beiden die Formel (VI). M.T.Bogert und D.Davidson (25) waren der Ansicht, daß die Behrend-Ernert'schen Diazouracile nichts anderes als die Hydrate des aus Aminouracil gebildeten Diazouracils seien. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, kamen sie damit den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten.

T.B.Johnson und Mitarbeiter (24) hatten schon darauf hingewiesen, daß die rote Form (VI) beim Behandeln mit 2n-Salzsäure in die gelbe Form (IV) übergeht; ein Befund, der in dieser Arbeit leider nicht bestätigt werden konnte. Da Behrend und Ernert aus Furcht, die empfindlichen Substanzen zu zersetzen, von einer Umkristallisation und Trocknung abgesehen hatten, während T.B.Johnson und Mitarbeiter die ihrige bei 100° und 0.2 mm trockneten, bestand durchaus die Möglichkeit, daß die rote und gelbe Form nichts anderes sei als die mehr oder weniger verunreinigte, mit einem Mol Kristallwasser kristallisierende farblose. Durch sorgfältige Nacharbeitung der beschriebenen Versuche (23) (24) und Prüfung der Substanzen mit Hilfe der UR- und UV-Spektroskopie mußte es möglich sein, die Identität der einzelnen Formen nachzuweisen.

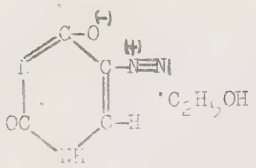
Trägt man Diazoorotsäure in absoluten Methanol oder Äthanol ein, so scheidet sich unter starker Kohlensäureentwicklung ein gelber, kristalliner Niederschlag der Summenformel $C_5H_6N_4O_3$ (für Methanol) bzw. $C_6H_8N_4O_3$ (für Äthanol) ab. Gegen die Formulierung als Äther (III) spricht das UR-Spektrum.



UR-Spektrum des Diazouracil-äthanolats, KBr-Methode: 1,4 mg Substanz in 751,1 mg KBr.

UR-Spektrum des Diazouracil-methanolats, KBr-Methode: 1,7 mg Substanz in 750,5 mg KBr.

Die Bande bei 4,73 μ (Äthanolat) und 4,70 μ (Methanolat) weist eindeutig auf eine N≡N-Bindung hin. Die Substanzen sind also nur als mit Alkohol kristallisierendes Diazouracil (VIII) anzusehen. Hierfür spricht auch die leichte Abspaltbarkeit von einem Mol Alkohol beim Erwärmen der Substanzen auf 100°. Kocht man das Alkoholat mit Wasser, so entweichen Alkoholdämpfe, und es scheidet



(VII)

sich schon in der Wärme ein flockiges, braunes Produkt ab, das sich aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz rein weiß erhalten läßt. Beim Erwärmen auf 100° bei 0,2 mm spaltet dieses ein Mol Wasser ab, das beim Anfeuchten wieder aufgenommen wird, also als echtes Kristallwasser gebunden ist. UR- wie auch UV-Spektrum zeigen, daß die so erhaltene Substanz mit dem nach der T.B.Johnson'schen Weise durch Diazotierung von 5-Amino-uracil erhaltenen Diazouracil identisch ist.

UR-Spektrum des 5-Diazo-uracils aus 5-Amino-uracil [illegible] Alkoholaten hergestellt. Bei 100° und 0.2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet. KBr-Methode: 1,8 mg Substanz in 749,2 mg KBr.

Bei 4,59 μ die charakteristische N≡N-Bande, die auf der [illegible] bei 4,67 μ und 4,69 μ zwei sehr schwache, im Bild 34 [illegible] erkennbare Banden-Andeutungen zeigt.

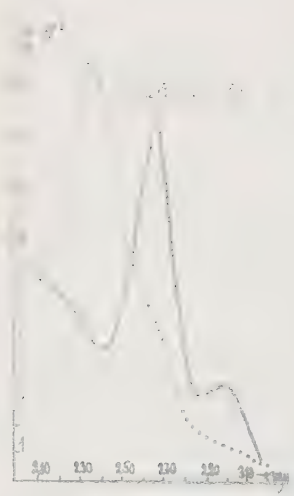
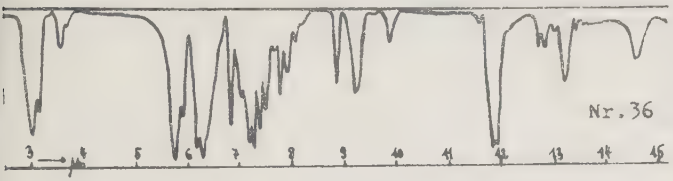


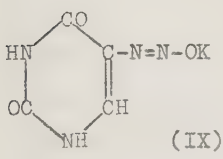
Bild 35: UV-Spektren (aufgenommen in wässriger Lösung)
..... Diazouracil-hydrat (siehe dazu das folgende),
———— Diazouracil aus Aminouracil bzw. aus mit Alkohol kristallisierendem Diazouracil hergestellt.

Das aus 5-Amino-uracil bzw. Diazouracil-Alkoholaten dargestellte wasserfreie Produkt hat einen Zersetzungspunkt bei 210°, ist in Wasser gut löslich, zersetzt in wässriger Lösung Kaliumcarbonat stürmisch unter Bildung seines Kaliumsalzes und Kohlendioxyd, läßt sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren und ist in reinem Zustand relativ beständig. [illegible] durch Säure wird es sehr schnell unter Stickstoffabspaltung zersetzt. Beim Trocknen bei 100° verfärbt es sich braungelb.

Verrührt man das Diazouracil-Alkoholat oder Diazouracil selbst mit der berechneten Menge Kalilauge, so scheidet sich nach einigem Stehen das Monokaliumsalz ab. Aus Wasser kristallisiert es in reinen weißen Nadeln. Das UR-Spektrum zeigt bei 4,6 μ nicht mehr die N≡N-Bande, sondern bei 6.3μ die N=N-Bande und weist damit auf ein echtes Diazotat hin (IX).



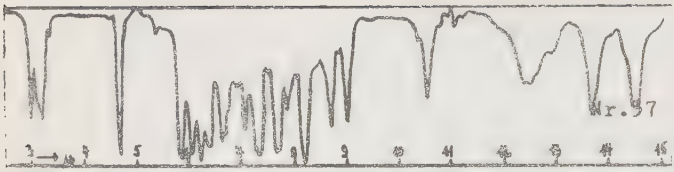
UR-Spektrum des Uracil-kaliumdiazotats, KBr-Methode: 1,6 mg Substanz in 750,0 mg KBr.



(IX)

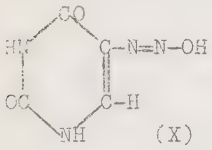
Schüttelt man dieses Kaliumsalz mit genau einem Mol verdünnter Salzsäure, so scheiden sich braunrote Kristalle ab, die aus Wasser mit Tierkohle in rein weißer Form zu erhalten sind. Die Elementaranalyse liefert die der Formel $C_4H_4N_4O_3$ entsprechenden Werte. Die Substanz ist also ein Diazouracil mit einem Mol Wasser. Dieses eine Mol Wasser läßt sich jedoch nicht wie im oben angegebenen Fall abspalten. Bis 130° bei 0,2 mm Druck verändert sich die Substanz überhaupt nicht. Bei höheren Temperaturen sublimiert sie unzersetzt. UR- und UV-Spektrum zeigen, daß sich diese Diazouracil-Form wesentlich von der aus Aminouracil dargestellten unterscheidet. Sie ist in Wasser gut löslich, ist in reinem Zustand sehr beständig, wird nur von Säuren sehr schnell zersetzt, kuppelt mit ß-Naphthol und zeigt einen Zersetzungspunkt von 177°. Zur Unterscheidung dieser von der mit Kristallwasser kristallisierenden Diazouracil-Form sei diese mit"Diazouracil-hydrat" bezeichnet.

Mit 2n-Salzsäure läßt sich im Gegensatz zu den Angaben von T.B.Johnson und Mitarbeiter (24) das Diazouracil-hydrat nicht in normales Diazouracil umwandeln. Die diesbezügliche Mitteilung der Autoren dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das bei der Darstellung rotbraun anfallende Diazouracil-hydrat beim Behandeln mit kalter 2n-Salzsäure entfärbt wird und dann schwach gelbbraun dem Diazouracil ähnlich, aussieht.

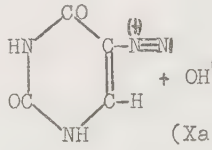


UR-Spektrum des Diazouracil-hydrats KBr-Methode: 1,8 mg Substanz in 751,5 mg KBr. (UV-Spektrum siehe Bild 35)

Es ist naheliegend, die Bindung des Wassers an das Diazouracil als eine diazotatähnliche (X) anzusehen. Dagegen spricht jedoch eindeutig das UR-Spektrum, das eine scharfe Bande bei 4,64 µ zeigt.



(X)



(Xa)

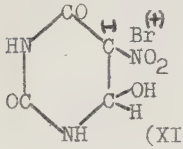
Gibt man zu einer wäßrigen Lösung von Diazouracil-hydrat Kalilauge, so bildet sich schon in der Kälte sofort wieder das Kaliumsalz (IX). Es ist im Übrigen gleichgültig, ob (IX) aus Diazouracil, Diazouracil-hydrat oder aus Diazouracil-Alkoholaten dargestellt wird. Die erhaltenen Produkte sind den UR- und UV-Spektren zufolge identisch. Eine ionische Bindung des Wassers der Formel (Xa) entsprechend ist nicht wahrscheinlich, da dann die wäßrige Lösung infolge Hydrolyse stark alkalisch reagieren müßte. Sie zeigt jedoch einen p_H um 6 und zersetzt bereits in der Kälte Alkalicarbonate unter CO_2-Entwicklung. Das addierte Mol Wasser muß also an das Uracilsystem selbst gebunden sein und muß bei der Kaliumdiazotat-Bildung abgespalten, beim Ansäuern wieder aufgenommen werden.

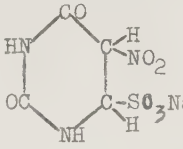
Die Addition von unterchloriger und unterbromiger Säure sowie von Salpetersäure an Uracil bzw. dessen 4-Methyl-, 5-Methyl-, 5-Nitro- und 5-Chlor-Derivate ist von R.Behrend (41),(42),(43), O.Baudisch und D.Davidson (44) sowie T.B.Johnson (18) bereits eingehend untersucht worden. R.Behrend (42) konnte dabei einwandfrei nachweisen, daß diese Addition so an die 4,5-Doppelbindung+) erfolgt, daß das Kation an das C^5-Atom, das Anion an das C^4-Atom tritt. Die bei der Anlagerung von unterchloriger bzw. unterbromiger Säure entstehenden Produkte geben die Reaktionen des "positiven Halogens", wirken also chlorierend bzw. bromierend und zeigen oxydative Eigenschaften. Sie haben folglich in 5-Stellung eine sehr stark polari-

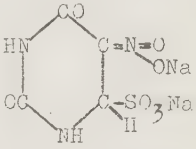
+) Zählung der Atome nach "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie". Die moderne amerikanische Literatur zählt anders. Sie bezeichnet das N^3-Atom mit N^1, so daß dem C^4-Atom dann die Bezeichnung C^6 zukommt.

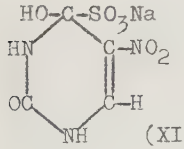
sierte C-X-Bindung. So spaltet 5-Brom-5'-nitro-4-oxy-4.5-dihydro-uracil (XI) beim Erwärmen in wäßriger Lösung die addierte unterbromige Säure leicht wieder ab, die dann auf das verbleibende 5-Nitro-uracil zerstörend wirkt.

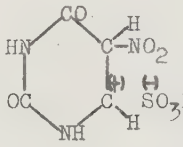
Die Anlagerung von Sulfit an 5-Nitro-uracil hat G.Kastning (46) beschrieben. In diesem Falle sind drei verschiedene Additionsmöglichkeiten zu diskutieren, (XIIa), (XIIb) und (XIIc).


(XI)


(XIIa)


(XIIb)


(XIIc)


(XIId)

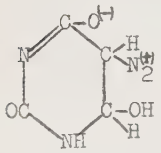
Das zweite Na-Atom ist in den Formen (XIIa), (XIIc) und (XIId) an den Uracilring selbst gebunden.

Gegen die Formulierung (XIIb) sprechen die bei 7,25 µ (Vorbande bei 7,21 µ), 7,54 und 7,57 µ auftretenden NO_2-Banden (sym. Valenzschwingungen), die beim 5-Nitro-uracil bei 7,38, 7,55 und 7,57 µ liegen. Der weiter für die Identifizierung der NO_2-Gruppe (66) in Frage kommende Bereich von 6,4 µ bis 6,9 µ ist nicht auswertbar, da auch das 5-Amino-uracil hier eine ganze Anzahl Banden zeigt.

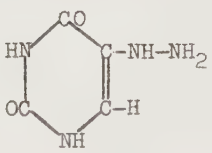
Struktur (XIIc) mit einer Sulfit-Addition an die Carbonylgruppe ist wenig wahrscheinlich, da das 5-Nitro-uracil keine echten Carbonylreaktionen gibt. Die leichte Reduzierbarkeit des Sulfit-Addukts zur 5-Amino-uracil-sulfonsäure-(4) (F.G.Fischer und Mitarbeiter (28), (45)) sowie das Schema der Addition von unterhalogeniger Säure und Salpetersäure an Uracil-Derivate verweisen auf Formel (XIIa). Die stark polare Struktur von (XI) mit ihrem negativ polarisierten C^5-Atom deutet auf eine positive Polarisierbarkeit des C^4-Atoms hin. Formel (XIIa) wäre folglich besser durch (XIId) zu ersetzen. Die Polarisierung der C^4-S-Bindung erklärt damit auch die leichte Abspaltbarkeit der SO_3H-Gruppe durch Säure oder Jod sowie das Entstehen von Sulfit bei der Diazotierung der 5-Amino-uracil-sulfonsäure-(4) (28), da die entstehende Diazonium-Gruppierung die Polarisation am C^4-Atom noch weiter verstärkt und

so den Austausch von $SO_3H^{(-)}$ gegen $OH^{(-)}$ unter Bildung von HSO_3H bewirkt.

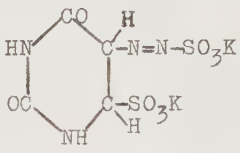
Wendet man diese Anschauungen auf das Diazouracil-hydrat an, so ist dasselbe als 4-Oxy-5-diazo-4,5-dihydrouracil (XIII) anzusehen.



(XIII)



(XIV)



(XV)

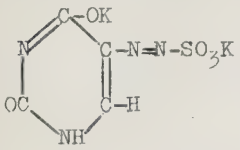
Für diese Konstitution sprechen auch eine ganze Reihe von Reaktionen. So wird Diazouracil oder dessen Alkoholate durch salzsaure Sn-II-chlorid-Lösung zu 5-Hydrazino-uracil (XIV) reduziert, das als echtes Hydrazin-Derivat durch conz. Alkali in Stickstoff und Ammoniak disproportioniert wird, während Diazouracil-hydrat unter den gleichen Bedingungen zu 5-Amino-uracil reduziert wird. Das zu erwartende 4-Oxy-5-hydrazino-4,5-dihydrouracil dürfte nämlich wie alle α-Oxy-hydrazine sehr leicht weiter zum Amin durchreduziert werden.

Mit zwei Molen Kaliumbisulfit entsteht aus Diazouracil beim Zusammengeben der wäßrigen Lösungen ein Produkt, das als Dikaliumsalz der 4,5-Dihydrouracil-4-sulfonsäure-5-diazosulfonsäure (XV) anzusehen ist.

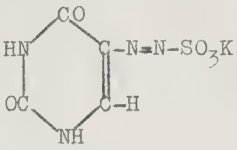
Gibt man unter Bedingungen, bei denen sich aus Diazouracil sofort (XV) bildet, Lösungen von Diazouracil-hydrat und Bisulfit zusammen, so läßt sich auch nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad keine Verbindung (XV) nachweisen. In neutralem bzw. alkalischem Medium, in dem das Diazouracil-hydrat das addierte Mol Wasser wieder abspaltet, wie der Umsatz zum Kaliumdiazotat zeigt (IX), setzt es sich mit Kaliumsulfit sofort zu (XV) um, das beim Ansäuern auf p_H=5 ausfällt. Auch diese Reaktionen weisen daraufhin, daß das Mol Wasser des Diazouracil-hydrats der Formel (XIII) entsprechend in 4,5-Stellung addiert worden ist, damit also diese Doppelbindung für eine Sulfit-Addition blockiert.

Mit einem Mol Kaliumsulfit in neutralem bzw. alkalischem Medium bildet Diazouracil das einfache Diazosulfonat (XVI), zeigt also "diazoanhydridische" Eigenschaften.

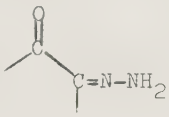
Aus (XVI) läßt sich beim Ansäuern das saure Kaliumsalz (XVII) darstellen, das gegen verdünnte Säuren in der Kälte relativ beständig ist, jedoch beim Kochen mit Säure unter Stickstoff- und Schwefeldioxyd-Abspaltung zerfällt.



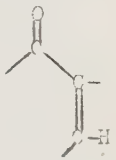
(XVI)



(XVII)



(XVIII)

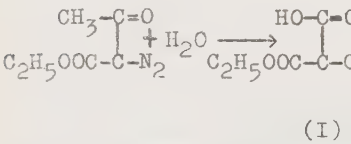


(XIX)

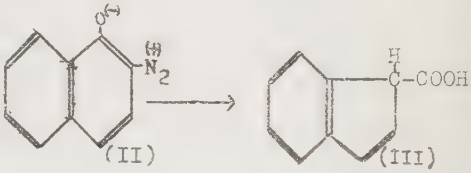
Während die Diazosulfonate der Diazobarbitursäure, der Diazotetronsäure und der 1,3-Dimethyldiazobarbitursäure mit Säuren Hydrazone bilden, konnte das entsprechende Uracilhydrazon nicht gefaßt werden, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das Hydrazon-System (XVIII) wegen der Festlegung der 4,5-Doppelbindung (XIX) im Uracilsystem nicht ausgebildet werden kann.

D) Abspaltung des Diazostickstoffs der Diazobarbitursäure

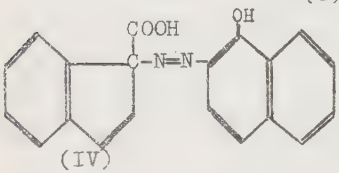
L.Wolff (8), J.de Jonge, R.Dijkstra und P.B.Braun (31) sowie O.Süs (30).(58) hatten die bei der Abspaltung des Diazostickstoffs der Ox-diazo-Verbindungen entstehenden Produkte untersucht und gefunden, daß dabei eine Umlagerung eintritt, die bei zyklischen Substanzen mit einer Ringverengung verbunden ist.



(I)



(II) (III)



(IV)

(III) kuppelt unter Umständen mit unzersetzter Diazo-Verbindung zu (IV). L.Horner und E.Spietschka (32) konnten in einigen Fällen die bereits früher als Zwischenprodukte diskutierten Ketene abfangen.

O.Süs und Mitarbeitern (59) war es gelungen, auch heterozyklische Ox-diazo-Verbindungen wie Ox-diazo-chinoline und Ox-diazo-pyridine unter Ringverengung in die entsprechenden Indol- bzw. Pyrrol-Derivate umzulagern. Es war deshalb von Interesse, zu prüfen, welche Produkte bei der Zersetzung der Diazobarbitursäure entstehen. Da die thermische Zersetzung auch unter Verwendung von Lösungsmitteln nur Schmieren lieferte, wurde zur Stickstoffabspaltung UV-Strahlung verwandt.

Vorversuche zeigten, daß drei Arten von Zersetzungen zu unterscheiden sind, je nachdem, ob man im sauren, im alkalischen oder im neutralen bzw. fast neutralen Medium arbeitet.

In saurer Lösung (0,1 nHCl) wird der Diazostickstoff quantitativ abgespalten und der Pyrimidinkern unter Bildung von 0,78 Mol Kohlendioxyd und 0,38 Mol Kohlenmonoxyd gespalten. Engt man die Lösung nach der Zersetzung ein, so hinterbleibt nur ein klebriger Rückstand.

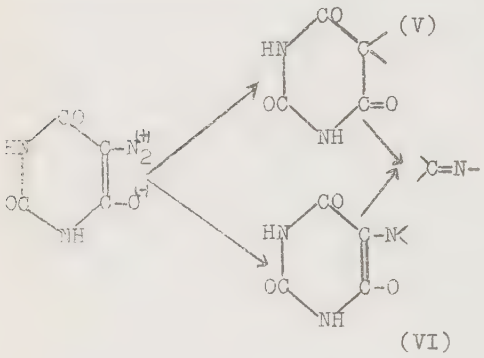
In alkalischer Lösung wird gleichfalls der Diazostickstoff quantitativ abgespalten. Säuert man die Lösung in der Wärme nach der Bestrahlung an, so wird 1 Mol Kohlendioxyd frei, was auf einen Zerfall

in Hydantoin als Zwischenprodukt hindeuten könnte. Hydantoin konnte jedoch in der alkalischen Zersetzungslösung der Diazobarbitursäure nicht nachgewiesen werden, war auch nicht zu erwarten, da nach F.Lieben und V.Getreuer (33) Hydantoin in alkalischem Medium bei Bestrahlung unter Ringöffnung und Ausbildung freier NH_2-Gruppen gespalten wird. Wie im Laufe der Untersuchungen gezeigt werden konnte, geben Uramil und Dialursäure, bei denen ein Ringverengungsmechanismus kaum zu erwarten ist, unter den gleichen Bedingungen bei Bestrahlung ebenfalls 1 Mol Kohlendioxyd ab.

Wesentlich interessanter verläuft die Reaktion beim p_H=7,7. Hier bilden sich 0,63 Mol Kohlendioxyd und ein braungelbes, feinkristallines Natriumsalz, das sich aus der wässrigen Bestrahlungslösung abscheidet. Es läßt sich aus Wasser nur schwierig unzersetzt umkristallisieren, da es leicht Uramil abspaltet. Auf 100° erwärmt gibt das Salz vier Mole Wasser ab, die es auch beim Anfeuchten nicht wieder aufnimmt. Die Elementaranalyse der getrockneten Substanz liefert den der Summenformel $C_{16}H_{12}O_{12}N_{11}Na_2$ entsprechenden Wert. Säuert man das Salz an, so zerfällt es in 2 Mol Uramil und eine leicht wasserlösliche organische Säure der Summenformel $C_8H_6O_8N_5$, die sich mit ätherischer Diazomethanlösung fünffach methylieren läßt und dabei ein Produkt der Formel $C_{13}H_{16}O_8N_5$ liefert.

Das sich abscheidende Zersetzungsprodukt enthält also eindeutig die Struktur-Elemente von vier Barbitursäureringen. Es besteht aus einem sauren Mittelstück, das aus zwei möglicherweise aufgespalteten Barbitursäureringen gebildet ist, die wahrscheinlich wohl über eine Stickstoffbrücke miteinander verknüpft sind. An dieses sind zwei Moleküle Uramil und vier Moleküle Wasser gebunden, die sich sehr leicht wieder abspalten lassen. Die Frage, welcher Art diese Verknüpfungen sind und woher die Aminogruppe des Uramils stammt, kann nicht sicher beantwortet werden. In Frage käme sowohl die Bildung aus Dialursäure, die aus der Diazobarbitursäure durch Stickstoffabspaltung und Wasseraufnahme entstanden sein könnte, und Ammoniak (60) wie auch aus den Radikalen (V) und (VI). Gegen die erste Annahme spricht die Tatsache, daß Dialursäure unter den Bedingungen der Diazobarbitursäure-Zersetzung schnell weiter zerfällt, für die Bildung aus den Radikalen (V) und (VI) hingegen spricht die Beobachtung, daß beim p_H=7,7 nur 0.94 Mol und nicht genau ein Mol des Diazo-Stickstoffs wie im

alkalischen oder sauren Medium abgespaltet wird. Eine C=N-Verknüpfung kann im Hinblick auf die leichte Abspaltbarkeit des Uramils durchaus angenommen werden. Aus dem gleichen Grunde scheidet auch eine N=N-Brücke, den O.Süs'schen Beobachtungen analog (IV), aus, denn diese dürfte nur unter der Einwirkung von reduzierenden Mitteln Uramil liefern. Allerdings konnte in der Literatur kein Beispiel eines Zerfalls einer Diazoverbindung in ein (VI) entsprechendes Radikal aufgefunden werden.



Die Untersuchungen wurden durch die Tatsache, daß nur geringe Mengen reiner Substanz, zum Teil nur einige Milligramm, erhalten werden konnten, außerordentlich erschwert.

Sicher ist jedoch, daß die Abspaltung des Diazo-Stickstoffs aus der Diazobarbitursäure wesentlich komplizierter gebaute Produkte liefert, als nach den Versuchen von L.Wolff und O.Süs zu erwarten wäre.

E) Zusammenfassung.

1.) Die von L.Wolff zuerst untersuchten und von ihm als Oxdiazole bezeichneten und als Heterozyklen angesehenen Substanzen sind, wie ihre im UR-Spektrum bei ca. 5-4.7 µ auftretenden NEN-Banden beweisen, nichtzyklische normale Diazo-Verbindungen.

Ihr Verhalten läßt sich am besten durch einen mesomeren Grundzustand, aus der diazoanhydridischen und diazoxydischen Grundstruktur bestehend, wiedergeben.

Das verschiedenartige physikalische und chemische Verhalten dieser Stoffklasse erklärt sich, wenn man das Enolisierungsvermögen der "nicht-diazotierten Grundsubstanz" betrachtet. Liegt diese total enolisiert vor oder ist sie sogar eine organische Säure, so wird auch die entsprechende Diazo-Verbindung ein ausgeprägtes diazoanhydridisches Verhalten zeigen. Ist sie jedoch wenig enolisiert, so wird auch die daraus gebildete Diazo-Verbindung praktisch nur diazoxydisches Verhalten aufzeigen.

Daß das Diazodimedon (Dimedon 95% Enol) und Diazobenzoylaceton (Benzoylaceton 95% Enol) eine gewisse Mittelstellung zwischen beiden Gruppen einnimmt, konnte nachgewiesen werden.

Für die Wolff'schen "Oxdiazole" wird, da weder die Bezeichnung Diazoanhydride noch Diazoxyde dem Verhalten der gesamten Stoffklasse gerecht wird, der Name "Ox-diazo-Verbindungen" vorgeschlagen.

2.) Die in der Literatur als Dihydro-oxdiazole bezeichneten Verbindungen sind gleichfalls nicht zyklische α-Oxo-oxydrazone, die sich in alkalischem Medium in die unbeständige α-Oxy-diimin-Form umlagern, deren Salze bei tiefer Temperatur gefaßt werden konnten.

Diejenigen Ox-diazo-Verbindungen, die im wesentlichen aus der diazoxydischen Struktur heraus reagieren, geben mit Carbonylreagenzien Triazol- und Thiodiazol-Derivate zyklischen Baus, wie aus Abbaureaktionen und UR-Spektren hervorgeht.

3.) Die weiße, gelbe und rote Form des 5-Diazo-uracils konnte in farblosem Zustand erhalten werden. Aus ihrem chemischen Verhalten sowie dem Vergleich ihrer UR- und UV-Spektren geht hervor, daß die "weiße" und "gelbe" Form miteinander identisch und das mit Wasser oder Alkoholen kristallisierende 5-Diazo-uracil sind.

Die "rote" Form dagegen ist 4-Oxy-5-diazo-4,5-dihydro-uracil, in der vorliegenden Arbeit kurz als "Diazouracil-hydrat" bezeichnet, durch Addition von einem Mol Wasser an die 4,5-Doppelbindung des 5-Diazo-uracils entstanden.

Eine Reihe von Reaktionen und Umsetzungen der Diazouracile werden beschrieben.

4.) Unter Einwirkung von UV-Strahlung bei einem p_H von 7,7 zerfällt die Diazobarbitursäure unter Abspaltung von Stickstoff und Kohlensäure in ein gelbes Natriumsalz und eine Reihe von nichtisolierbaren, weiteren Zersetzungsprodukten.

Das Natriumsalz ist aus den Strukturelementen von vier Barbitursäureringen aufgebaut, von denen sich zwei sehr leicht als Uramil abspalten lassen. Die Verknüpfung erfolgt mit größter Wahrscheinlichkeit über Stickstoffbrücken.

II. Experimenteller Teil.

A) Reindarstellung und Reaktionen der Ox-diazo-Verbindungen.

Für die Aufnahme der UR-Spektren war es nötig, die Substanzen besonders rein darzustellen. Dazu dienten im Wesentlichen die Destillation und Sublimation im Hochvakuum sowie die Reinigung mit entgaster, dann mit Stickstoff beladener Aktivkohle unter Lichtausschluß. Ergaben mehrere hintereinander angewandte Reinigungsoperationen die gleichen UR- und UV-Spektren sowie bei Flüssigkeiten die gleichen Brechungsindices, so wurde die Substanz als rein angesehen.

1.) Diazoacetessigsäureäthylester.

Das nach dem Verfahren von L.Wolff (8) dargestellte Produkt wurde bei 30 mm und einer Badtemperatur von 30-35° zweimal der Vakuumwasserdampfdestillation unterworfen, das wäßrige Gemisch mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht 20 h über Na_2SO_4 und anschließend 4 h über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abgedampft und der Diazoacetessigester im Hochvakuum fraktioniert.

Kp.: 59,0°/0,6 mm; $n_D^{20,0°}$ = 1,47359; UR-Spektrum: Bild 4

(a) 1-Phenylamino-5-methyl-4-carbäthoxy-triazol-(1,2,3) (Lit.8)
Aus Äthanol umkristallisiert Fp.: 164,2-164,6°; UR-Spektrum Bild 29.

(b) 1-Oxy-5-methyl-4-carbäthoxy-triazol-(1,2,3) (Lit.8)+)
Aus Methanol umkristallisiert Fp.: 148,6-149,8°; UR-Spektrum Bild 30.

(c) 5-Methyl-4-carbäthoxy-thiodiazol-(1,2,3) (Lit.12)
Aus Petroläther umkristallisiert Fp.: 35,0°; UR-Spektrum Bild 19.

(d) 5-Methyl-thiodiazol-(1,2,3) (Lit.12)
Zur Reinigung wurde das Produkt unter Lichtausschluß mehrmals fraktioniert. Kp.: 62°/12 mm. Die hochgereinigte Substanz ist sehr lichtempfindlich und enthält immer Spuren von Verunreinigungen, wahrscheinlich der 5-Methyl-thiodiazol-(1,2,3)-carbonsäure-(4), erkenntlich an der Carbonylbande bei 5,8 μ im UR-Spektrum. Unter Lichteinwirkung färbt es sich tiefrot. UR-Spektrum: Bild 20.

+) Um Irrtümer zu vermeiden, ist im experimentellen Teil nach Substanzbezeichnungen vor die Literatur-Zahl die Abkürzung "Lit." gesetzt.

2.) Diazobenzoylessigsäuremethylester (Lit.13)

Aus Methanol umkristallisiert, ganz schwach gelb; Fp.:85,0°-85,5°; UR-Spektrum Bild 6.

Benzoylessigsäuremethylester

Das käufliche Produkt wurde fraktioniert; Kp.: 157-158°/18mm $n_D^{20,0°}$=1,5402; UR-Spektrum Bild 5.

3.) Diazobenzoylaceton (Lit.8)

Aus Äthanol umkristallisiert; Fp.: 63,0°-65,0°; UR-Spektrum Bild 12.

Benzoylaceton

Fp.: 58,0-59,2°; UR-Spektrum Bild 11.

4.) Diazoacetylaceton (Lit.8,9,13)

Das nach L.Wolff dargestellte Produkt wurde im Hochvakuum fraktioniert und die bei 54,5-55,0°/0,6 mm übergehende Hauptfraktion mehrmals erneut destilliert, wobei zu beachten ist, daß keine Spuren des roten Vorlaufs in der Apparatur hängen bleiben. Kp.: 54,5°/0,6 mm; $n_D^{20,0°}$=1,50526; UR-Spektrum Bild 8.

5.) Diazodimedon (Diazodimethyldihydroresorzin) (Lit.27).

Das nach dem Haas'schen Verfahren dargestellte noch gelbe Produkt wurde in Methanol gelöst und unter Lichtausschluß durch eine entgaste, dann mit Stickstoff beladene Aktivkohlesäule geschickt. Aus der schwachgelben Lösung scheiden sich beim Abkühlen rein weiße Kristalle ab.

Fp.: 107-107,5° UR-Spektrum Bild 10.

Die Substanz läßt sich bei 0,2 mm und einer Badtemperatur von 60° gut sublimieren. Jedoch ist die Reinigung mit Aktivkohle der Sublimation vorzuziehen:

(a) Umsatz mit Natriumsulfit.

166 mg (0,001 Mol) Diazodimedon in etwas Methanol gelöst werden zu einer Lösung von 504 mg (0,002 Mol) $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ in 15,0 ml Methanol-Wasser (1:1) gegeben. Die Lösung, die sich sofort tief grungelb färbt, wird dreimal ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen abgedampft. Zurückbleiben 136 mg = 82% der eingesetzten Menge sehr reines Diazodimedon. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung hinterbleibt ein grüngelber Rückstand, der beim Lösen in Wasser weiteres freies Diazodimedon abscheidet, das ebenfalls durch Ausäthern isolierbar ist. Eine Umkristallisation aus Wasser ohne Spaltung war nicht möglich.

(b) Umsatz mit Phenylhydrazin zum 1-Phenylamino-4,5·4';5'-(1',1'-dimethyl-3'-phenylhydrazo)-zyclohexan-triazol-(1,2,3) ($C_{20}H_{22}N_6$)

Zur Darstellung der bisher nicht beschriebenen Substanz werden 1,6 g (0,01 Mol) Diazodimedon und 2,16 g (0,02 Mol) Phenylhydrazin in je 5,0 ml Eisessig gelöst zusammengegeben, im Wasserbad erwärmt und mit Wasser bis zur Kristallabscheidung verdünnt. Der kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Methanol unter Kohlezusatz umkristallisiert.

Ausbeute: 2,75 g = 80% d.Th.

Fp.: 185,5°-186,0° unter Bräunung;

Substanz zur Analyse+) 5 h bei 60° und 0,5 mm über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{22}N_6$ (346,43)

Ber.: C 69,33; H 6,40 Gef.: C 69,30; H 6,27

Auch wenn man pro Mol Diazodimedon nur 1 Mol Phenylhydrazin verwendet, bildet sich das Hydrazon, wobei dann ein Teil des Diazodimedons unumgesetzt bleibt.

(c) Dimedon

Das käufliche Produkt wurde mehrmals aus Aceton umkristallisiert.

Fp.: 146,2-148,4°; UR-Spektrum Bild 9.

6.) Diazotetronsäure.

Um schneller größere Mengen der Substanz herstellen zu können, wurde das Verfahren von L.Wolff und A.Lüttringhaus (10) etwas geändert.

α-Bromtetronsäure wird mit einem Überschuß an 4%-igem Na-Amalgam in conz. Sodalösung unter Einleiten von CO_2 in der Kälte reduziert (39). Nach 6-10 h Stehen wird mit Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert, von dem sich abscheidenden Niederschlag filtriert und das Filtrat mit Aceton versetzt. Nach 24 h hat sich der Großteil der entstandenen Propyliden-bistetronsäure abgeschieden. Ausbeute: 75% d.Th.

Die Propyliden-bistetronsäure wird in Ansätzen von 10 g in die Nitrotetronsäure überführt (10), die in verdünnter Salzsäure gelöst und bei 0° mit Zinkstaub reduziert wird. Nachdem vom über-

+) Die in dieser Arbeit wiedergegebenen C,H- und N-Analysen wurden als Mikrobestimmungen von der Firma Dr.A.Schoeller, Kronach/Ofr. ausgeführt. Die S,Na- und K-Werte wurden selbst bestimmt.

schüssigen Zink abfiltriert worden ist, wird das Filtrat mit der entsprechenden Menge $NaNO_2$ diazotiert. Nach Vertreiben der überschüssigen salpetrigen Säure mittels eines Luftstromes kann man die Diazotetronsäure durch Extraktion mit Chloroform ausziehen. 5 g Propyliden-bistetronsäure ergeben dabei 1-2 g Diazotetronsäure (ca.20-40% d.Th.). Das Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert; lange glasklare Nadeln. Fp.: 92,5-93,2°; UR-Spektrum Bild 15.

(a) Diazotetronsäuresulfonat (Lit.10)
Umkristallisation aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz.
UR-Spektrum Bild 21

(b) Tetronsäure-hydrazon (Lit.10)
Das Rohprodukt wird aus Wasser unter Zusatz von entgaster, dann mit Stickstoff beladener Aktivkohle umkristallisiert; farblose Prismen. Fp.: 189,0-190,0° (unter Zersetzung); UR-Spektrum Bild 24.

(c) Tetronsäure (Lit.39)
In Anlehnung an das von P.W.Clutterbuck (38) (vgl.dazu auch (62) und (67)) beschriebene Verfahren zur Darstellung von Methyltetronsäure überführt man die α-Bromtetronsäure in ihr leichter reduzierbares Na-Salz, das in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge $Ba(OH)_2$ zum Abfangen der entstehenden Bromwasserstoffsäure versetzt und bei Zimmertemperatur unter Rührung oder Schütteln mit Pd-Kohle und Wasserstoff reduziert wird. Nach Abfiltration säuert man die Lösung bis zum p_H 3-4 an und äthert mehrmals aus. Das so erhaltene Rohprodukt ist wesentlich reiner als das durch Reduktion mit Natriumamalgam erhaltene. Jedoch eignet sich das Verfahren nur für kleine Mengen (ca.10 g Bromtetronsäure pro Ansatz) und verlangt sehr gut gereinigte Bromtetronsäure.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt bei 0,7 mm und einer Badtemperatur von 110-120° sublimiert (62).
Fp.: 140,5-141,0° (unter Zersetzung); UR-Spektrum Bild 14

7.) Diazobarbitursäure (Lit.28)

Das durch Diazotierung von 5-Sulfaminouracil erhaltene Rohprodukt wird mehrmals aus Wasser umkristallisiert und darauf in wässriger Lösung mit entgaster, dann mit Stickstoff beladener Aktivkohle behandelt. Die so erhaltene Diazobarbitursäure ist rein weiß, sehr gut kristallin und schmilzt im Gegensatz zu dem von F.G.Fischer und Mitarbeitern erhaltenen Produkt, das sich bei 270° unter

stürmischer Gasentwicklung und Bildung tief brauner Schmieren verpuffend zersetzte, bei 280° unter schwacher Gasentwicklung. Nach schneller Abkühlung der Schmelze läßt sich durch Umkristallisation aus Wasser wieder Diazobarbitursäure gewinnen. Das UV-Spektrum der so gereinigten Substanz zeigt in $4{,}981 \cdot 10^{-5}$ molarer wäßriger Lösung bei 20,0° bei 227 mμ (3.723) ein Minimum, bei 262 mμ (4.440) ein Maximum. (Extinktionen in log ε-Werten). UV.Spektrum Bild 27.

Diazobarbitursäure wird beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in einem Gemisch von Methanol, Wasser und Eisessig sofort zu Uramil reduziert. Mit Hydroxylamin-chlorhydrat erfolgt keinerlei Reaktion

Umsatz mit Zinnchlorür in saurem Medium in der Wärme liefert Barbitursäure-hydrazon-(5) mit überschüssigem Natriumsulfit das diazobarbitursäuresulfonsaure Natrium, mit Dithionit in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit die gelben Zersetzungsprodukte des Barbitursäurehydrazons, mit Dithionit in neutraler Lösung bei 20-30° Barbitursäure sowie wiederum die gelben Zersetzungsprodukte des Hydrazons, mit Zink in alkalischem Medium in der Hitze Ammoniak und Barbitursäure, mit Raney-Nickel und Wasserstoff in neutraler Lösung Uramil, mit Pd-Kohle in neutraler Lösung sowie mit Zinnchlorür in der Wärme in alkalischem Medium Hydrazon-Zersetzungsprodukte und Stickstoff und mit alkalischer Stannitlösung bei -15° bis -20° das Dinatriumsalz des Barbitursäure-hydrazons, das auf diese Weise leicht und nahezu zinnfrei hergestellt werden kann.

Versetzt man eine wäßrige heiße Lösung von Diazobarbitursäure mit 1 Mol Na_3AsO_3 und säuert dann an, so scheidet sich neben unveränderter Diazobarbitursäure etwas Barbitursäure-hydrazon ab.

Um die recht mühselige Darstellung des zur Bereitung der Diazobarbitursäure benötigten nitro-orotsauren Kaliums nach dem von F.G.Fischer und J.Roch (40) angegebenen Verfahren zu umgehen, wurde die Darstellungsweise so modifiziert, daß auch größere Ansätze als 0,1 Mol Methyluracil bzw. Methylthiouracil auf einmal umgesetzt werden können.

Dazu werden 51,0 g Methyluracil in einem Gemisch von 102 ml Salpetersäure (D=1,48) und 40 ml conz.Schwefelsäure bei Eiskühlung gelöst und das bis 30° völlig beständige dickflüssige Gemisch in einen großen, im Wasserbad auf 100° geheizten Rundkolben getropft. Die Reaktion setzt sofort ein. Da jedoch immer nur kleine Mengen Reaktionsgemisch im unreagierten Zustand vorhanden sind, kommt es

nicht zu Überhitzungen und die außerordentlich schwierige Temperatur-Regelung auf 50-60° entfällt. Auf diese Weise lassen sich bis zu 250 g Methyluracil in einem Ansatz umsetzen. Die Ausbeute an nitro-orotsaurem Kalium ist um rund 10% höher (60-65%) als die von den Autoren erhaltene. Das Produkt ist schneeweiß bis schwach gelb.

Während die Diazobarbitursäure schon durch die Untersuchungen von F.G.Fischer und Mitarbeitern bekannt war, konnte ihr Diazosulfonat und das Barbitursäure-hydrazon-(5) neu dargestellt werden.

(a) Diazobarbitursäure-sulfonsaures Natrium.

Zu 463 mg (0,003 Mol Diazobarbitursäure, in 2,0 ml Wasser und 2,0 ml 6nNaOH gelöst, werden 1,0 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (80%-ig) in 5,0 ml Wasser gegeben. Die gelbe Lösung erstarrt bei genauer Neutralisation. Nach dem Absaugen lassen sich die Kristalle gut aus Wasser umkristallisieren und bilden lange gelbe Nadeln. Ausbeute: 600 mg = 63% d.Th.

Kristallwasser-Bestimmung:

a) Substanz über Chlorcalcium bei Zimmertemperatur ohne Vakuum vorgetrocknet, dann an Luft bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. 392,1 mg, 7 h bei 170° ohne Vakuum; 43,9 mg = 11,20% H_2O

b) Substanz über P_2O_5 bei Zimmertemperatur ohne Vakuum vorgetrocknet. 148,6 mg. 2 h bei 170° ohne Vakuum; 8,1 mg = 5,46% H_2O

Der theoretische Wert bezogen auf 2 Mol H_2O und Mol.Gew. 316,1 ist 11,38%, bezogen auf 1 Mol H_2O und Mol.Gew.298,1 6,05%.

Das Salz enthält also 2 Mol Kristallwasser, von denen sich eins über P_2O_5 bei Zimmertemperatur, das zweite bei 170° entfernen läßt. Bei der Kristallwasserabspaltung färben sich die schwach gelben Nadeln eigelb. Der wasserfreie Stoff ist außerordentlich hygroskopisch und nimmt an der Luft wieder 2 Mol Wasser auf.

Schwefelbestimmung: Substanz über P_2O_5 bei Zimmertemperatur 2 Tage ohne Vakuum getrocknet.

(a) 141,2 mg: 113,6 mg $BaSO_4$ = 11,05 % S;
(b) 140,4 mg: 113,8 mg $BaSO_4$ = 11,13 % S.

Substanz zur Analyse bei 20° über P_2O_5 ohne Vakuum vorgetrocknet.

$C_4H_2O_6N_4SNa_2 \cdot H_2O$ (298,1); UR-Spektrum Bild 22
Ber.: N 18,80; S 10,75; Gef.: N 19,18; S 11,05; 11,13.

Gibt man zu einer heißen wäßrigen Lösung des Diazosulfonats einige Tropfen Perhydrol und säuert dann an, so scheidet sich Diazobarbitursäure ab.

(b) Barbitursäure-hydrazon-(5)

Eine kochende Lösung von 298 mg (0,001 Mol) diazobarbitursäure-sulfonsaures Natrium in 5,0 ml Wasser werden mit 5,0 ml conz. heißer Salzsäure versetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich ein schwach braungelber, kristalliner Niederschlag ab, der sich aus viel Wasser umkristallisieren läßt.

Ausbeute: 90-95% d.Th.

Die Substanz kristallisiert kristallwasserfrei in ausgeprägten Sechsecken. Sie färbt sich beim Erwärmen oberhalb 300° unter Zersetzung schwarz. Das Hydrazon wird im feuchten Zustand oder in wäßriger Lösung leicht zur Diazobarbitursäure rückoxydiert. Aus diesem Grunde zeigen länger gelagerte oder heiß gelöste Produkte ein anderes, der Diazobarbitursäure ähnlicheres UV-Spektrum. Für das frisch hergestellte, bei 40° gelöste Hydrazon findet man unmittelbar nach dem Lösen in $8{,}34 \cdot 10^{-5}$ molarer wäßriger Lösung bei 20,0° bei 236 mμ (3,57) ein Minimum bei 263 mμ (3,89) ein Maximum; (siehe Abbildung 27 im Allgemeinen Teil).

$C_4H_4O_3N_4$ (156,1); UR-Spektrum Bild 25.

Ber.: C 30,75; H 2,59; N 35,90; Gef.: C 30,91; H 2,78 N 35,25.

Durch Kochen des Diazosulfonats mit Eisessig-Wasser (1:1) wird das Hydrazon nicht gebildet.

Die Reduktion des Barbitursäure-hydrazons mit alkalischer Dithionitlösung führt in der Wärme zu Uramil und Ammoniak. Behandlung mit alkalischer Stannitlösung in der Wärme bewirkt stürmische Stickstoffentwicklung. Saure Zinn-II-chlorid-Lösung ist ohne Einwirkung.

Löst man das Hydrazon in kaltem verdünnten Alkali, gibt zu der Lösung einige Tropfen Perhydrol und säuert dann an, so scheidet sich Diazobarbitursäure ab.

Beim Lösen des Barbitursäure-hydrazons in 6nNaOH und Abkühlen der Lösung auf -15° scheiden sich lange braune Nadeln ab, die nach Filtration und Waschen des Niederschlages mit Eiswasser 12 h bei 0° und 0,2 mm über P_2O_5 und 12 h bei Zimmertemperatur und 0,2 mm über P_2O_5 getrocknet werden.

Natrium-Bestimmung des aus Barbitursäure-hydrazon-(5) und 6n NaOH erhaltenen Produkts:

180,0 mg; 127,0 mg Na_2SO_4 = 22,8 % Na;

Wie schon erwähnt, bildet sich das Salz auch bei der Reduktion von Diazobarbitursäure mit alkalischer Stannitlösung bei tiefer Temperatur.

Natrium-Bestimmung des auf solche Weise hergestellten Produkts:

150,1 mg zweimal mit rauchender HNO_3 vorsichtig eingedampft, dann mit conz. H_2SO_4 abgeraucht und zur schwachen Rotglut erhitzt:

108.6 mg. Zur Abtrennung des SnO_2 mehrmaliges Waschen mit heißem Wasser.

Rückstand: 3,6 mg SnO_2; also: 105,0 mg Na_2SO_4 = 22,6 % Na.

$C_4H_2O_3N_4Na_2$ (200,1): Ber.: Na 22,98; Gef.: Na 22.8; 22,6.

Im getrockneten Zustand ist das Salz relativ gut beständig. Erhitzen auf 100° 3 h lang führt nur zu einer 50-60%-igen Zersetzung. Löst man es jedoch in Wasser und erwärmt schwach, so kommt es zu einer heftigen Stickstoffentwicklung und gelbe Flocken scheiden sich ab. Säuert man schnell wieder an, so fällt unverändertes Hydrazon aus. Bei der alkalischen Zersetzung bildet sich nahezu quantitativ ein Mol Stickstoff.

20,7;22,3;15,6 mg: 3,20, 3,25, 2,35 ml N_2 (18,0°.16,4°, 19,0°; 745, 755, 735 mm; über 30%-iger KOH): 17,5, 16,9; 16,8% N_2. Der theoretische Wert ist 17,9%. Weiter entstehen bei diesem Zerfall noch 0,6-0,7 Mol CO_2 und ein gelbes, nicht reinigbares Natriumsalz.

8.) 1,3-Dimethyldiazobarbitursäure.

F.G.Fischer und Mitarbeiter beschreiben zwar schon die obige Verbindung, geben jedoch keine eingehende Herstellungsweise an. Da größere Mengen 1,3-Dimethylbarbitursäure für die Darstellung des noch nicht bekannten Dimethyldiazobarbitursäure-sulfonats und 1,3-Dimethylbarbitursäure-hydrazons-(5) benötigt wurden, mußte folgendes präparativ brauchbare Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung entwickelt werden.

10,0 g Diazobarbitursäure werden in 100,0 ml 2 n-Sodalösung und 100,0 ml Wasser gelöst. Dazu werden bei +10-15°

15.0 ml Dimethylsulfat und nach und nach 6n Natronlauge tropfenweise so zugegeben, daß die Lösung nicht stärker alkalisch als p_H 10-12 wird. Die entstehende Dimethyldiazobarbitursäure scheidet sich langsam ab. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz erhält man ein rein weißes, bei 162,4-162,6° sehr konstant schmelzendes Produkt. Der von F.G.Fischer, J.Roch und W.P.Neumann (28) gefundene Fp. von 165° konnte nicht erreicht werden. UR-Spektrum Bild 18.

(a) Dimethyldiazobarbitursäure-sulfonsaures Natrium.

1,82 g (0,01 Mol) Dimethyldiazobarbitursäure werden in 18 ml Wasser gelöst und dazu 3,0 g (0,02 Mol) 84%-iges wasserfreies Natriumsulfit gegeben. Die anfangs klare, tief gelbe Lösung erstarrt sofort. Nach Filtration wird aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 2,7 g = 75% d.Th.

Das Salz kristallisiert in grüngelben Nadeln.

Substanz zur Analyse 8 h bei Zimmertemperatur ohne Vakuum über Chlorcalcium vorgetrocknet.

Kristallwasser-Bestimmung:

321,3 mg; 6 h bei 100° und 0,5 mm über P_2O_5: 47,5 mg = 14.78% H_2O

Natrium-Bestimmung:

162,5 mg; 74,4 mg Na_2SO_4 = 14,83% Na.

[illegible] Ber. [illegible] Gef. [illegible]

[illegible] H_2O (362.2-) Ber. [illegible] H_2O Gef. [illegible] H_2O

UR-Spektrum Bild 23.

(b) 1,3-Dimethylbarbitursäure-hydrazon-(5).

Zu 3,62 g (0,01 Mol) dimethyldiazobarbitursäure-sulfonsaurem Natrium, in 15 ml Wasser heiß gelöst, werden 5,0 ml conz. Salzsäure gegeben. Aus der farblosen Lösung scheidet sich ein rein weiß kristalliner Niederschlag ab.

Ausbeute: 1,7 g = 93% d.Th.

Die Verbindung läßt sich gut aus heißem Wasser umkristallisieren und kristallisiert kristallwasserfrei in glänzenden Rechtecken.

Substanz zur Analyse 2 h bei 60° und 0.2 mm über P_2O_5 vorgetrocknet.

$C_6H_8O_3N_4$ (184,15) UR-Spektrum Bild 26.

Ber.: C 39,15; H 4,38; N 30,45; Gef.: C 39,48; H 4.38; N 30,56

Das feuchte Hydrazon wird außerordentlich leicht wieder zur Diazoverbindung oxydiert. In wäßriger 10^{-5} molarer Lösung geht diese Oxydation so schnell, daß man sie mit Hilfe des UV-Spektrums gut verfolgen kann. (Siehe Bild 28). Mit Laugen erfolgt in der Wärme stürmische Zersetzung unter Stickstoffabspaltung, in der Kälte scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab, der bei 0° im eigenen Kristallwasser schmilzt und bei Zimmertemperatur sehr schnell zerfällt.

B) Darstellung und Reaktionen der 5-Diazo-uracile.

1.) 5-Diazo-uracil aus 5-Amino-uracil.

Die Darstellung erfolgte im Wesentlichen nach den Angaben von T.B.Johnson, O.Baudisch und A.Hoffmann (24).

1,27 g (0,01 Mol) Aminouracil werden in 25,0 ml 1n HCl gelöst, die Lösung filtriert und unter Eiskühlung 860 mg 80%-iges $NaNO_2$ (0,01 Mol) in 10 ml Wasser dazugegeben. Es scheidet sich langsam das Diazouracil kristallin ab, das nach der Filtration so lange mit Eiswasser gewaschen wird, bis das Waschwasser frei von Cl-Ionen ist. Durch kurzes Kochen der wäßrigen Lösung mit Tierkohle kann das Diazouracil völlig farblos erhalten werden. Es kristallisiert dann in langen verfilzten Rechtecken. Fp. des wasserfreien Produktes bei 210° unter Zersetzung. Seine wäßrige Lösung zersetzt auch in der Kälte Alkalicarbonate. In saurer Lösung zerfällt das Diazouracil rasch unter Stickstoffentwicklung. Das UV-Spektrum (siehe Allgemeiner Teil) zeigt bei 20,0° in wäßriger $6{,}275 \cdot 10^{-5}$ molarer Lösung bei 240 mμ (3,697) und bei 287 mμ (3,495) ein Minimum sowie bei 267 mμ (4,134) und 300 mμ (3,563) ein Maximum. (Extinktionen in log ε-Werten.)

Kristallwasser-Bestimmung:

Substanz 48 h über Chlorcalcium bei Zimmertemperatur und 30 mm Druck vorgetrocknet.

(a) 300,8 mg; 8 h bei 106° und 0,2 mm über P_2O_5: 35,2 mg = 11,71% H_2O

(b) 108,539 mg; 4 h bei 106° u. 0,2 mm über P_2O_5: 12,742 mg = 11,74% H_2O;

$C_4H_2O_2N_4 \cdot H_2O$ (156,10): Ber.: H_2O 11,54; Gef.: H_2O 11,71, 11,74.

Feuchtet man die getrocknete Substanz an, so nimmt sie wieder ein Mol Wasser auf.

Von salzsaurer $SnCl_2$-Lösung wird Diazouracil in der Kälte zu 5-Hydrazino-uracil reduziert, das sich unter Einwirkung von conz. Laugen unter Entwicklung von Ammoniak und Stickstoff disproportioniert.

2.) Diazouracil aus Diazouracil-Alkoholaten.

368,2 mg Äthanolat bzw. 340,2 mg Methanolat (0,002 Mol) werden in 8,0 ml Wasser nach und nach eingetragen und das Gemisch bis zur klaren Lösung vorsichtig erwärmt, dann mit Eiswasser gekühlt und der sich abscheidende braungelbe Niederschlag abfiltriert. Die aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz rein weiß erhaltene Substanz ist in allen ihren Eigenschaften und im UR- und UV-Spektrum mit dem aus 5-Amino-uracil erhaltenen Diazouracil identisch.

3.) Diazouracil-hydrat.

Die Umsetzung des Uracil-kaliumdiazotats erfolgte im Wesentlichen nach den Angaben von R.Behrend und P.Ernert (23).

Uracil-kaliumdiazotat wird fein gepulvert, in der zwanzigfachen Menge Wasser aufgeschlämmt und mit der berechneten Menge 2nHCl versetzt. Das Gemisch ist solange bei Zimmertemperatur zu schütteln bzw. intensiv zu rühren, bis keine Säure mehr aufgenommen wird. Das sich abscheidende rotbraune Produkt wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 90-95% d.Th.

Umkristallisation aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz liefert ein rein weißes, in Prismen kristallisierendes Produkt, das mit ß-Naphthol kuppelt, Alkalicarbonate zersetzt und bei 0,2 mm und Temperaturen zwischen 130-150° ohne Wasser abzuspalten sublimiert.

Fp.: 177° (unter Zersetzung).

Substanz zur Analyse bei 106° und 0,4 mm über P_2O_5 6 h vorgetrocknet.

$C_4H_4O_3N_4$ (156,10)

Ber.: C 30,77; H 2,58; N 35,90; Gef.: C 31,01; H 2,77; N 35,54.

In wäßriger $6{,}845 \cdot 10^{-5}$ molarer Lösung zeigt die Substanz unmittelbar nach dem Lösen kein konstantes UV-Spektrum. Im Bereich von 220-250 mμ fallen die Extinktionswerte langsam ab, um nach ca. 18-20 h konstant zu werden. Die im 'Allgemeinen' Teil wiedergegebene UV-Kurve ist 20 h nach dem Lösen bei 20,0° aufgenommen und zeigt bei 214 mμ (3,935) ein Minimum sowie bei 235 mμ (4,206) ein Maximum (Extinktionen in log ε-Werten).

Das Diazouracil-hydrat kann auch durch Lösen des Kaliumdiazotats in heißem Wasser und Neutralisation mit 2nHCl dargestellt werden. Die Ausbeuten sind jedoch nur 40-50% d.Th.

Mit $KHSO_3$ in einem Medium von p_H 5-6 bildet Diazouracil-hydrat auch bei längerem Erwärmen keine Salze der 4,5-Dihydrouracil-4-sulfonsäure-5-diazosulfonsäure. Gibt man das Diazouracil-hydrat jedoch zu einer heißen wäßrigen alkalischen Lösung von Kaliumsulfit, so scheidet sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade beim Neutralisieren das Dikaliumsalz der 4-Sulfonsäure-5-diazosulfonsäure aus.

4.) Uracil-kaliumdiazotat-(5).

Da sich das von R.Behrend und P.Ernert (23) angegebene Verfahren nur für sehr kleine Mengen eignet und außerdem sehr langwierig ist, wurde es in folgender Weise abgeändert:

1,84 g (0,01 Mol) Diazouracil-Äthanolat oder 1,70 g (0,01 Mol) Diazouracil-Methanolat werden in 14,0 ml Wasser heiß gelöst und so lange 8n KOH tropfenweise zugegeben, bis die Lösung einen p_H um 7-8 zeigt. Nach vierzehnstündigem Stehen bei 0° wird der gelbbraune Niederschlag abfiltriert und über Chlorcalcium getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g = 57% d.Th.

Nach einigen Tagen scheidet sich aus der Lösung noch weiteres Kaliumdiazotat ab.

Aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz läßt sich das Salz in rein weißen Nadeln erhalten. Beim Behandeln mit Alkali wird es in der Wärme unter Ammoniak-Abspaltung zersetzt.

Kalium-Bestimmung:

Substanz 48 h über Chlorcalcium bei Zimmertemperatur und 30 mm getrocknet.

(a) 56,2 mg; 25,3 mg K_2SO_4 = 20,20% K

(b) 100,4 mg; 45,3 mg K_2SO_4 = 20,22% K

$C_4H_3O_3N_4K$ (194,19): Ber.: K 20,13; Gef.: 20,20; 20,22.

Die Substanz zeigt in wäßriger Lösung auch nach zwanzigstündigem Stehen kein konstantes UV-Spektrum.

Versetzt man Diazouracil oder Diazouracil-hydrat mit der berechneten Menge Kalilauge, so bilden sich Kalium-diazotate, die ihren Eigenschaften und Spektren nach untereinander und mit dem oben im einzelnen beschriebenen Kalium-diazotat identisch sind.

Die jetzt folgenden Diazosulfonate des Diazouracils sind im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Male dargestellt worden.

5.) Dikaliumsalz der Uracil-diazosulfonsäure-(5).

1,84 g (0,01 Mol) Diazouracil-Äthanolat, 1,70 g (0,01 Mol) Diazouracil-Methanolat oder 1,38 g (0,01 Mol) getrocknetes Diazouracil werden zu einer heißen Lösung von 1,2 g $K_2S_2O_5$ in 6,0 ml H_2O, die mit festem K_2CO_3 neutralisiert worden war, gegeben. Man erwärmt einige Minuten, wobei ein Teil des Kalium-diazosulfonats schon ausfällt, versetzt dann mit festem K_2CO_3, bis die Lösung alkalisch ist, kühlt ab und filtriert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz erhält man das Kaliumsalz in eigelben Nadeln.

Substanz zur Analyse über Chlorcalcium getrocknet, dann 48 h an Luft aufbewahrt.

Kristallwasser-Bestimmung:

(a) 302,9 mg; 6 h bei 106° und 0,2 mm über P_2O_5: 32,7 mg = 10,79% H_2O

(b) 136,731 mg; 6 h bei 106° und 0,2 mm über P_2O_5: 15,153 mg = 11,08% H_2O.

Schwefel-Bestimmung:

(a) 217,8 mg; 148,4 mg $BaSO_4$ = 9,36% S;

(b) 107,3 mg; 73,9 mg $BaSO_4$ = 9,46% S

Kalium-Bestimmung:

264,0 mg; 140,3 mg K_2SO_4 = 23,87% K;

$C_4H_2O_5N_4SK_2 \cdot 2H_2O$ (332,37): Ber.: C 14,45; H 1,82; S 9,65; K 23,52; H_2O 10,84;

Gef.: C 14,59; H 1,93; S 9,36; 9,46, K 23,87; H_2O 10,79; 11,08.

Die Substanz greift bei der CH-Verbrennung das Quarzrohr stark an.

Das abgespaltene Kristallwasser nimmt die Substanz langsam wieder auf. Beim Behandeln mit verdünnter Säure geht sie in das Monokaliumsalz über, und beim Kochen mit 2n HCl wird sie unter Stickstoff- und Schwefeldioxyd-Abspaltung zerstört.

6.) Monokaliumsalz der Uracil-diazosulfonsäure-(5)

332,5 mg (0,001 Mol) des Dikaliumsalzes werden in 3,0 ml H_2O heiß gelöst und mit 1n Salzsäure bis zum p_H 4-5 versetzt. Nach kurzem Abkühlen scheidet sich das Monokaliumsalz ab, das nach Umkristallisation aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz in gelben Prismen kristallwasserfrei kristallisiert.

Substanz zur Analyse 6 h bei 106° und 0,2 mm über P_2O_5 getrocknet.

Kalium-Bestimmung:

(a) 75,1 mg; 24,9 mg K_2SO_4 = 14,88% K

(b) 123,2 mg; 40,7 mg K_2SO_4 = 14,82% K

Schwefel-Bestimmung:

185,4 mg; 164,4 mg $BaSO_4$ = 12,17% S

$C_4H_3O_5N_4SK$ (258,26): Ber.: S 12,42; K 15,13;

Gef.: S 12,17; K 14,88; 14,82.

Ein Teil des Monokaliumsalzes fällt aus einer gekühlten wäßrigen Lösung des Dikaliumsalzes auch beim Versetzen mit gleichen Teilen conz.Salzsäure aus; die Hauptmenge wird jedoch unter Stickstoff- und Schwefeldioxyd-Abspaltung zersetzt. Beim Kochen mit Säuren erfolgt völlige Zerstörung.

7) Dikaliumsalz der 4,5-Dihydrouracil-4-sulfonsäure-5-diazosulfonsäure.

936 mg (0,06 Mol) Diazouracil·H_2O bzw. die entsprechende Menge des Alkoholats werden zu einer heißen Lösung von 2,0 g (0,09 Mol) $K_2S_2O_5$ in 15,0 ml H_2O gegeben. Der sich beim Abkühlen abscheidende Niederschlag des Dikaliumsalzes wird abfiltriert und mit wenig Eiswasser gewaschen.

Ausbeute: 1,95 g = 86% d.Th.

Durch Umkristallisation aus Wasser unter Kohlezusatz wird ein in ausgeprägten Prismen kristallisierendes, schwach gelbliches Produkt erhalten. Es enthält, wahrscheinlich abhängig von der Art des Umkristallisierens, verschiedene Mengen an Kristallwasser, die bei 106° und 0,2 mm unter Gelbfärbung der Substanz abgegeben und an feuchter Luft wieder aufgenommen werden.

Substanz zur Analyse bei 106° und 0,2 mm über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Kalium-Bestimmung:

(a) 102,4 mg; 46,4 mg K_2SO_4 = 20,32%
(b) 102,5 mg; 46,5 mg K_2SO_4 = 20,35%

Schwefel-Bestimmung:

(a) 137,1 mg; 166,3 mg $BaSO_4$ = 16,67% S
(b) 118,6 mg; 144,4 mg $BaSO_4$ = 16,73% S

$C_4H_4O_8N_4S_2K_2$ (378,43)
Ber.: C 12,68; H 1,07; S 16,95;K 20,66;
Gef.: C 12,98; H 1,34; S 16,67; 16,73; K 20,32, 20,35.

8.) Diazouracil-Äthanolat und Methanolat.

Die Darstellung erfolgt nach dem von R.Behrend und P.Ernert (23) angegebenen Verfahren. Das Diazouracil-Methanolat kristallisiert aus Methanol in rechteckigen, schwach gelbgrünen Tafeln. Das Diazouracil-Äthanolat wurde zur UR-Messung aus Äthanol umkristallisiert.

C) Photochemische Zersetzung der Diazobarbitursäure.

1.) In saurer Lösung.

500 mg Diazobarbitursäure werden in 40 ml 0,1 n HCl gelöst und 5 Stunden bei 40° mit UV-Licht bestrahlt. Die Zersetzung liefert 110,7 mg = 0,78 Mol CO_2 und 110,7 ml Gas bei 749,0 mm und 18,5° C (über 30%-iger KOH), v_{red} = 100,8 ml. Die gasanalytische Zerlegung ergab 73,0 ml N_2 und 27,7 ml CO; (keine Kohlenwasserstoffe und kein H_2). Pro Mol Barbitursäure werden also 1 Mol N_2, 0,38 Mol CO und 0.78 Mol CO_2 abgespalten. Die Lösung färbt sich während der Bestrahlung braun; macht man sie schwach alkalisch, so sind 6,7 mg NH_3 nachweisbar. Nach Eindampfen der sauren Lösung im Vakuum hinterbleibt ein tief braunes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

2.) In nahezu neutraler Lösung

Bestrahlt man eine Lösung von Diazobarbitursäure in Natronlauge vom p_H = 7,7 in sauerstoffreier Atmosphäre, so setzt sofort Stickstoffabspaltung und Abscheidung eines braungelben Natriumsalzes ein. Unter Zwischenschaltung von NH_3- und CO_2-Absorptionsgefäßen ergaben sich folgende Werte:

600,0 mg; 600,0 mg Diazobarbitursäure in 30.0, 30,0 ml 0,1 n NaOH, 12, 15 Stunden bei 40,0°: 90,8, 91,8 ml N_2 (18,0°; 20,5°; 750.5, 752.0 mm; über Wasser). v_{red}: 82,38 ml; 82,46 ml N_2; Theoret.Wert: 87,2 ml N_2; Differenz: 4.8; 4,7 ml N_2. Gelber Niederschlag: 113,5 mg; 114,4 mg (über P_2O_5 bei 20° und 0,5 mm getrocknet)

Durch Verlängerung der Bestrahlungsdauer kann keine größere Stickstoffabspaltung bewirkt werden. Weiter entstehen bei der Zersetzung 0,63 Mol CO_2.

Die nach Abfiltration des ausgeschiedenen braun-gelben Salzes verbleibende Lösung enthält die Hauptmenge der zersetzten Diazobarbitursäure in Form von Natriumsalzen eines nicht trennbaren Säuregemisches. Auch eine Fraktionierung durch Verwendung verschiedener Ionenaustauschersäulen sowie Trennversuche des mit Diazomethan methylierten Gemisches waren bisher ohne Erfolg.

(a) Untersuchung des braungelben Natriumsalzes

Beim Umkristallisieren aus Wasser wird die Verbindung teilweise durch Hydrolyse zersetzt. Durch schnelles Abfiltrieren der Zersetzungsflocken gelingt es jedoch, das Salz rein aus Wasser zu erhalten. Es kristallisiert dann in eigelben, gut ausgebildeten Nadeln.

Kristallwasser-Bestimmung: 48 h über $CaCl_2$ ohne Vakuum bei Zimmertemperatur vorgetrocknet.

99,8 mg; 5 h bei 100° und 0,5 mm über P_2O_5: 11,4 mg = 11,42%
100,6 mg; 6 h bei 100° und 0,2 mm über P_2O_5: 11,5 mg = 11,40%

Das so getrocknete Salz nimmt auch beim Anfeuchten kein Wasser mehr auf.

Natrium-Bestimmung:

Substanz bei 100° und 0,2 mm über P_2O_5 5 h vorgetrocknet.
24,96 mg; 6,11 mg Na_2SO_4 = 7,94% Na.
Substanz zur Analyse bei 100° und 0,2 mm über P_2O_5 5 h vorgetrocknet.

$C_{16}H_{12}O_{12}N_{11}Na_2$ (596,34)
Ber.: C 32,22; H 2,03; N 25,84; Na 7,71;
Gef.: C 32,27; H 2,02; N 26,36; Na 7,94;
$C_{16}H_{12}O_{12}N_{11}Na_2 \cdot 4H_2O$ (668,40); Ber.: H_2O 10,78
Gef.: H_2O 11,4; 11,4

(b) Spaltung des braungelben Natriumsalzes.

Eine wäßrige Lösung von 200,0 mg des wasserfreien Natriumsalzes wird heiß mit einigen Tropfen conz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion angesäuert. Es scheiden sich sofort 100,1 mg eines rotgelben Niederschlages ab, der in allen seinen Eigenschaften mit Uramil identisch ist. (UV-Spektrum, Reaktion mit KCNO zu Pseudoharnsäure, Löslichkeit in conz. Salzsäure). 50,1% der eingesetzten Na-Salzmenge fallen also als Uramil aus.

Das wäßrige Filtrat wird zur Abtrennung des Natriums durch eine Säule von Amberlite I.R.120 gegeben und dann im Vakuum eingedampft.

Der schwach gelbe Rückstand ist in Wasser sehr leicht löslich, läßt sich jedoch aus sehr wenig Wasser unter Tierkohle-Zusatz in rein weißen Prismen gewinnen. Seine wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Fp.: 230-240° unter Gasentwicklung.

Substanz zur Analyse bei 20° und 0,2 mm 6 h über P_2O_5 getrocknet.

$C_8H_6O_8N_5$ (300,17)

Ber.: C 32,01; H 2,02; N 23,34; Gef.: C 32,12; H 2,03; N 23,86

Beim Behandeln mit ätherischer Diazomethanlösung reagiert die Säure unter starker Stickstoffentwicklung. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt eine aus Wasser in Plättchen kristallisierende weiße Substanz vom Fp.: 148,5-149,0° zurück. Im Vakuum von 0,4 mm und einer Badtemperatur von 60-80° läßt sie sich durch Sublimation gut reinigen.

Substanz zur Analyse bei 20° und 0,4 mm 6 h über P_2O_5 getrocknet.

$C_{13}H_{16}O_8N_5$ (370,30)

Ber.: C 42,16; H 4,36; N 18,92; Gef.: C 42,40; H 4,46; N 19,44.

Nach den Ergebnissen der Analyse ist die Säure also fünfmal methyliert worden.

Die UV-Zersetzung ist stark p_H-abhängig. Nur im Bereich von 7,0-10,5 erfolgt Abscheidung des gelben Natriumsalzes. Das Ausbeute-Maximum liegt beim p_H = 7,7. Die nach Abfiltration des Salzes verbleibende Lösung färbt sich an Luft tief rot. Sie enthält CO_2 und Spuren Ammoniak. Beim Eindampfen hinterbleibt eine teils kristalline, teils ölige Masse, die nicht weiter zu reinigen ist.

(Siehe dazu Seite 46 Mitte)

3.) In alkalischer Lösung.

250,0 mg Diazobarbitursäure in 40,0 ml 1n NaOH werden 5 Stunden bei 40° mit UV-Licht bestrahlt; 40,5 ml N_2 bei 18,5° und 742,0 mm (über Wasser); v_{red} = 36,3 ml = 1 Mol N_2 pro Mol Diazobarbitursäure. Im Gasraum ist nur N_2 enthalten. In der Lösung lassen sich 70,7 mg CO_2 nachweisen, das sind genau 1 Mol CO_2 pro Mol Diazobarbitursäure.

Die als Zwischenprodukte der Diazobarbitursäure-Zersetzung zu erwartenden Substanzen wie Uramil, Dialursäure und Hydantoin werden durch UV-Strahlung gleichfalls unter CO_2-Abspaltung zersetzt.

D) Spektroskopische Methoden.

Da der größte Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen nur in Wasser löslich ist, muß zur Aufnahme der UR-Spektren das Kaliumbromid-Pressverfahren von U.Schiedt und H.Reinwein (47) (48) sowie M.M.Stimson und M.B.O'Donnell (49) angewandt werden.

Mit Hilfe des von E.Fahr und W.P.Neumann (50) angegebenen Zerkleinerungs- und Vermischungsverfahrens war es möglich, auch im Bereich 1-4 μ hinreichend durchlässige KBr-Scheibchen herzustellen, so daß die NH- und OH-Banden um 3 μ , die zum Teil für die vorliegende Arbeit von Interesse waren, gut vermessen werden konnten.

Die UR-Spektren wurden bei 20-21° aufgenommen. Die KBr-Scheibchen hatten einen Durchmesser von 22 mm und eine Dicke von 0,8 mm. Der UR-Spektrograph wurde vor und nach der Aufnahme eines jeden Spektrums mittels der Benzol-Banden bei 3,312, 6,768 und 9,645 μ (1) (Schichtdicke 0,02 mm) geeicht.

Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte mittels eines Beckman-Spektralphotometers DU mit angebautem Thermostat bei 20,0°.

Die UV-Zersetzungen wurden mit einer Eintauchlampe S 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau ausgeführt.

Der UR-Spektrograph der Firma Leitz (Wetzlar), mit dem die UR-Spektren aufgenommen wurden, ist Herrn Prof. Dr. F.G.Fischer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, zur Verfügung gestellt worden. Auch ich bin der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu größtem Dank verpflichtet.

III. Literaturverzeichnis.

(1) H.M.Randall, R.G.Fowler, Nelson Fuson, J.R.Dangl "Infrared Determination of Organic Structures"

(2) W.Brügel "Einführung in die UR-Spektroskopie"

(3) H.W.Thompson, P.Torkington Chem.Soc.1945, 640

(4) R.S.Rasmussen, R.R.Brattain Am.Soc.71, 1073 (1949)

(5) S.A.Francis J.Chem.Phys.19, 942 (1951)

(6) P.A.Giguére J.D.Liu. J.Chem.Phys.20,136 (1952)

(7) D.A.Ramsay J.Chem.Phys.17,666 (1949)

(8) L.Wolff A.325, 129 (1902)

(9) L.Wolff A.394, 23 (1912)

(10) L.Wolff und A.Lüttringhaus A.312,121 (1900)

(11) L.Wolff und A.A.Hall B.36, 3612 (1903)

(12) L.Wolff A.333,1 (1904)

(13) H.Staudinger B.49,1884 (1916)

(14) G.Schwarzenbach, E.Felder Helv. 27, 1059 (1944)

(15) H.Staudinger Helv. 4, 239 (1921)

(16) H.Staudinger, O.Kupfer B.44, 2197 (1911)

(17) H.Wieland, S.Bloch B.37, 2526 (1904)

(18) T.B.Johnson Am.Chem.Journ.40, 26 (1908)

(19) G.Schroeter B.42, 2347 (1909)

(20) O.Dimroth A.373, 336 (1910)

(21) O.Piloty und J.Neresheimer B.39, 514 (1906)

(22) H.Lindemann, A.Wolter, R.Groger B.63, 702 (1930)

(23) R.Behrend, P.Ernert A.258, 347 (1890)

(24) T.B.Johnson, O.Baudisch, A.Hoffmann B.64, 2629 (193[illegible]

(25) M.T.Bogert, D.Davidson Proceed.Nat.Acad.Sciences USA 18,215 (1932) Z.32, II. [illegible]

(26) A.Angeli Gazz.chim.ital. (2), 24, 368 (1894)

(27) P.Haas, Chem.Soc. 91, 1441 (1907)

(28) F.G.Fischer, J.Roch, W.P.Neumann B.85, 752 (1952)

(29) C.Clusius Angew.Chem. 66, 497 (1954)

(30) O.Süs A.556, 65 (1944)

(31) J.de Jonge, R.Dijkstra, P.B.Braun Rec.trav.chim. 68, [illegible] (19[illegible]

(32) L.Horner, E.Spietschka B.85, 225 (1952)

(33) F.Lieben, V.Getrauer Biochem. Z. 259, 1 (1933)

(34) K.H.Meyer A.380, 222 (1911)

(35) K.H.Meyer B.45, 2857 (1912)

(36) K.v.Auwers A.415, 187 (1918)
(37) K.v.Auwers, J.Jacobsen A.426, 206 (1922)
(38) P.W.Clutterbuck, H.Raistrick, F.Reuter Biochem.J. 29,300(193
(39) L.Wolff A.291, 234 (1896)
(40) F.G.Fischer, J.Roch A.572, 224 (1951)
(41) R.Behrend A.240, 1 (1887)
(42) R.Behrend A.236, 68 (1886)
(43) R.Behrend, O.Roosen A.251, 247 (1889)
(44) O.Baudisch, D.Davidson B.58, 1681 (1925)
(45) H.Eilingsfeld Diplomarbeit 1954 Würzburg
(46) G.Kastning Inaug.Dissertation 1954 Würzburg
(47) U.Schiedt, H.Reinwein Z.Naturforsch. 7b, 270 (1952)
(48) U.Schiedt, Z.Naturforsch. 8b, 66 (1953)
(49) M.M.Stimson, J.J. O'Donnell Am.Soc. 74, 1805 (1952)
(50) E.Fahr, W.P.Neumann Angew.Chem. 67, 277 (1955)
(51) L.C.Anderson, M.J.Roedel Am.Soc. 67, 955 (1945)
(52) H.H.Hodgson, Str.Birtwell Chem.Soc. 1943, 468
(53) H.H.Hodgson, H.S.Turner Chem.Soc. 1944, 8
(54) H.H.Hodgson, St.Birtwell Chem.Soc. 1943, 321
(55) H.H.Hodgson, E.Marsden J.Soc.Dyers Colourist 59, 271 (1943)
(56) R.J.W. Le Fèvre, J.B.Sousa, R.L.Werner Chem.Soc. 1954, 4686
(57) F.J.Di Carlo, A.S.Schultz, A.M.Kent J.Biol.Chem.194,769(195
(58) O.Süs A. 579, 133 (1953)
(59) O.Süs, M.Glos, K.Möller, H.D.Eberhardt A.583, 150 (1953)
(60) H.Biltz, P.Damm B.46, 3662 (1913)
(61) R.S.Rasmussen, D.D.Tunnicliff, R.R.Brattain Am.Soc. 71, 1068
(62) L.A.Dunganson Chem.Soc. 1953, 1207 (1949)
(63) H.H.Hodgson, D.P.Dodgson J.Soc.Dyers Colourist 64,65 (1948)
(64) M.Aroney, R.J.W.Le Fèvre Chem.Soc. 1955, 1630
(65) M.Aroney, R.J.W.Le Fèvre Chem.Soc. 1955, 276
(66) L.S.Bellamy "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution" (Übersetzung von W.Brügel,1.Auflage), Seite 228
(67) L.Pons, H.Veldstra Rec.trav.chim. 74, 1217 (1955)

Lebenslauf

Am 6.12.1927 wurde ich, Egon Siegfried Fahr, als zweiter Sohn des Telegrafenbauhandwerkers Karl Fahr und seiner Ehefrau Agnes geb.Hahs in Fernheide/Pommern geboren. Ich besuchte die Volksschulen in Hammerstein und Baldenburg/Pommern und nach Abschluß der dritten Volksschulklasse und kurzer Umschulung auf einer Privatschule die Fürstin-Hedwig-Oberschule in Neustettin. die ich 1944 mit dem Reifevermerk verließ, um meiner Einberufung zum Arbeitsdienst bzw. zur Wehrmacht Folge zu leisten. Während der Internierungszeit als Kriegsgefangener besuchte ich vom 5.10.1945 ab die Oberschule für Versehrte und Flüchtlinge in Büsum/Holstein, wo ich im April 1946 meine Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1947 ab studierte ich an der Universität Würzburg Chemie. Die Finanzierung meines Studiums erfolgte teils durch staatliche Stipendien, teils durch eigene werkstudentische Arbeit. Im Sommer 1950 legte ich mein Diplom-Vorexamen, im Oktober 1953 mein Diplom-Hauptexamen mit der Note "gut" ab. Vom 1.11.1952 ab wurde ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Chemischen Institut der Universität Würzburg beschäftigt, und am 1.11.1953 wurde mir die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am gleichen Institut übertragen.

Seit dem 11.2.1953 bin ich mit der Opernsängerin Ursula Weber verheiratet. Aus der Ehe ging ein Sohn hervor.

Ich habe mich bis jetzt noch bei keiner anderen Fakultät um den Doktorgrad beworben.

Erklärung

Ich versichere an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und außer den angegebenen keine weiteren Hilfsmittel verwandt habe.